

Triple C プロジェクトにおける 色収差補正装置の開発 Development of Cc Corrector under the Triple C Project

沢田 英敬^{a, b}, 細川 史生^a, 佐々木健夫^{a, b},
湯浅 修一^a, 片境 浩二^a, 脇 俊作^a,
川添 宗之^a, 清水 有子^a, 中道 智寛^a,
末永 和知^{b, c}

Hidetaka Sawada, Fumio Hosokawa, Takeo Sasaki,
Shuichi Yuasa, Koji Katazakai, Shunsaku Waki,
Muneyuki Kawazoe, Yuko Shimizu, Tomohiro Nakamichi
and Kazutomo Suenaga

^a 日本電子株式会社

^b 科学技術振興機構

^c 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 JST Triple C プロジェクトの下で低加速電子顕微鏡の分解能向上を目標として色収差補正装置を開発し、加速電圧 30 kV での色収差補正を実験的に実証した。また、Cc/Cs 補正タンデム光学系により色収差・球面収差同時補正を行い、低加速で原子分解能 TEM 観察に成功した。

キーワード：低加速電子顕微鏡、色収差、色二回非点

1. 序論

電子顕微鏡で用いられている円筒対称型磁場（あるいは電場）レンズは電子光学的には不完全で、収差を持つ¹⁾。収差には、球面収差に代表される幾何収差と、電子線の波長の違いに起因する色収差がある。多極子を用いた幾何収差補正は、1990年代頃から実用化がはじまり^{2~4)}、2000年以降には多くの装置に導入され^{5,6)}、様々な応用データが取られている。2006年以降には、高次収差補正装置^{7~9)}も開発・実装されている。このように、透過型電子顕微鏡 (TEM)・透過走査型電子顕微鏡 (STEM) においてレンズの幾何収差補正技術は発展している。一方、色収差補正装置開発に関しては走査型電子顕微鏡 (SEM) での開発が先んじて行われ¹⁰⁾、球面収差・色収差同時補正を実証しているが、TEM/STEM においては分解能向上の検証も含めて開発段階と言える。透過型電子顕微鏡向けの色収差補正装置開発プロジェクトとして、世界的

には CEOS 社の Haider¹¹⁾ および Rose が主体となって開発している TEAM プロジェクト¹²⁾ および SALVE プロジェクト¹³⁾ が挙げられる。日本では、科学技術振興機構 (JST: Japan Science and Technology Agency) の 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」および「研究加速プロジェクト」の下で実施されている Triple C プロジェクト¹⁴⁾ (研究代表: 末永和知) で色収差補正装置の開発が始まった。本解説では、Triple C プロジェクトで実施した色収差補正装置の開発について報告する。ソフトマターの原子分解能観察・分析を高感度且つダメージレスで実施する目的で、より低加速での高分解能化を目指すのが本プロジェクトの装置開発背景である。

2. 色収差と低加速電子顕微鏡

色収差係数を C_c とすると、加速電圧 U 、エネルギー幅 dU での色収差による焦点ずれは $df_{Cc} = C_c \cdot dU/U$ となり、試料上における色収差による幾何的なぼけは、以下の式で表される (図 1)。

$$d_{Cc} = C_c \frac{dU}{U} \alpha \quad (\text{式 1}),$$

ただし、 $C_c = C_c^*(1 + 2\varepsilon U)/(1 + \varepsilon U)$ となり¹¹⁾、 C_c^* とは係数分だけ異なる ($\varepsilon = 0.9785 \times 10^{-6}$)。同じ色収差係数 C_c および同じ光源のエネルギー幅 dU でも TEM において、加速電圧 U が低くなると色収差による幾何的なぼけが大きくなるのが式 1 からわかる。

TEM 結像におけるコントラスト伝達関数 (CTF) は $\text{env}(u) = \exp(-(\pi\Delta\lambda/2)^2 u^4)$ となる。ただし、 u は逆空間ベクトルで色収差による焦点ずれは $\Delta = 0.6 \cdot C_c \cdot dU/U$ である¹⁵⁾。図 2 は各種加速電圧における、 $C_c \cdot dU = 1.0 \text{ mm} \cdot \text{eV}$ 一定の時の CTF の包絡関数である。低加速の時は波長が長くなるとともに色収差による焦点ずれ Δ が大きくなるため、CTF の包絡関数の萎みに見られるように高周波で分解能低減が大きくなる。特に 30 kV 以下の低加速 TEM の高分解能観察において色収差による分解能低減は非常に著しく (図 2)、高分解能化のためにはモノクロメーター等での光源のエネルギー幅の低減¹⁶⁾、あるいは色収差補正技術が求められる。

3. Triple C プロジェクトで開発した色収差補正装置

3.1 色収差補正原理

本章では、Triple C プロジェクトで開発した色収差補正光学系の原理の概要を述べる。色収差補正を実現するためには、1. 対物レンズと逆向きの分散を持つ凹レンズを形成すること、2. 分散能が対物レンズのそれよりも大きいこと、が必要となる。細川ら¹⁷⁾は、厚みを持った四極子場が、コンビネーションアベレーションとして凹レンズ効果を生ずることを見いだした。我々はこの原理を色収差補正装置の開発に適用した。

式 2 は厚み z を持った四極子場を通り抜ける電子線の光軸に対する傾き ρ' を示しており、 ω_0 は多極子への入射電子線

* 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2
TEL: 042-542-2227; FAX: 042-546-8063
2015年1月20日受付

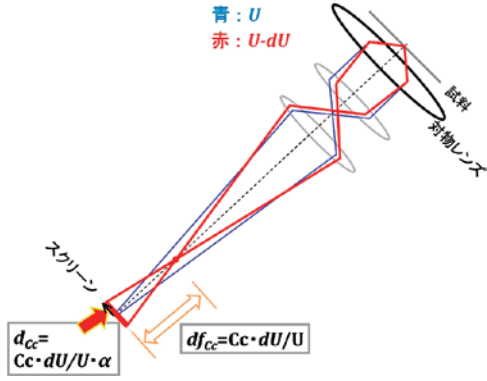


図1 色収差による焦点ずれと幾何的なぼけ

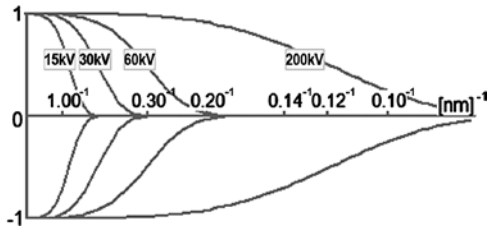


図2 各加速電圧における、 $Cc \cdot dU = 1.0 \text{ mm} \cdot \text{eV}$ の時の CTF の包絡関数。幾何収差は計算では零に設定している。

の複素角、 $\bar{\omega}_0$ はその複素共役を示す⁸⁾。

$$r' = -\sum_{n=1} \frac{\bar{\omega}_0}{(4n-3)! f^{4n-3}} \widetilde{A}_2 \left| \widetilde{A}_2 \right|^{2(n-1)} z^{4n-3} + \sum_{n=1} \frac{\omega_0}{(4n-1)! f^{4n-1}} \left| \widetilde{A}_2 \right|^{2n} z^{4n-1} \quad (\text{式 } 2)$$

\widetilde{A}_2 は単位長さあたりの四極子場による偏向力を示しており、 m, n は整数である。式2の第一項は、 $\bar{\omega}_0$ の項から構成されていることから二回非点を示している⁸⁾。第二項は ω_0 を含んでいるためコンビネーション凹レンズ効果によるデフォーカスを示している。四極子場として、磁場四極子場 \widetilde{A}_{2M} と電場四極子場 \widetilde{A}_{2E} を用意した。二つの四極子場の分散能の加速電圧依存性は以下で表される。

$$\left| \widetilde{A}_{2M} \right| \propto \frac{1}{\sqrt{U}} \quad (\text{式 } 3.1) \quad \left| \widetilde{A}_{2E} \right| \propto \frac{1}{U} \quad (\text{式 } 3.2)$$

一方、対物レンズの焦点距離 f の逆数の加速電圧依存性は $1/f \propto 1/U$ となる。二回非点の項を打ち消すために、光学系として四極子場を発生させるもう一段の多極子を配置する。式4は、二段目の多極子を出た後の電子線の軌道を示している。

$$r' = -2 \sum_{n=1} \frac{\omega_0}{(4n-1)! f^{4n-1}} \left| \widetilde{A}_2 \right|^{2n} z^{4n-1} + \sum_{n=1} \sum_{m=1} \frac{16mn-4n-4m}{(4n)!(4m)!} \frac{\omega_0}{f^{4n+4m-1}} \left| \widetilde{A}_2 \right|^{2n+2m} z^{4n+4m-1} + \sum_{n=1} \sum_{m=1} \frac{-16mn+12n+12m-8}{(4n-2)!(4m-2)!} \frac{\omega_0}{f^{4n+4m-5}} \left| \widetilde{A}_2 \right|^{2n+2m-2} z^{4n+4m-5} \quad (\text{式 } 4)$$

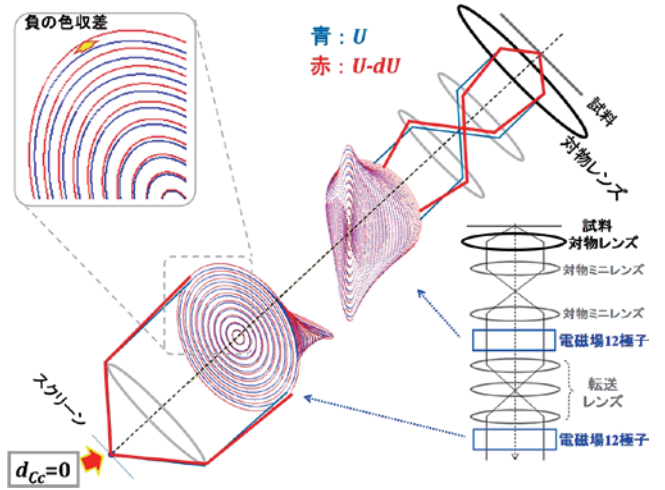


図3 色収差補正装置内での電子線軌道。青色の等高線は、加速電圧 30 kV の電子線を図示し、赤色の等高線は加速電圧 30 kV-50 V の電子線軌道を 10 mrad 毎の取り込み角で描いている。開発した色収差補正装置は射出面が円であることから図示されているようにスティグマチック条件が満たされている。

二回非点の項は二枚の四極子場で相殺され、コンビネーション効果による凹レンズ項だけが残っている。式4には、 $\left| \widetilde{A}_2 \right|$ の様々な累乗項がある。加速電圧依存性は $1/\sqrt{U}^N$ (N は整数) となり、対物レンズの分散能と異なる成分が生み出される。このように、電場四極子場 \widetilde{A}_{2M} を磁場四極子場 \widetilde{A}_{2E} と組み合わせて用いるため、分散能の高い色収差補正可能な項が生じる。電場四極子場に対して磁場四極子場は逆向きの力が電子に働くように設定し、電場四極子場をより大きな値に設定することにより、系として対物レンズに対して負の色収差が発生するようになる。

対物レンズが作る正の色収差に対して、凹レンズ効果による負の色収差効果が存在するので、色収差補正条件式 5a, 式 5b の条件を満たすことが出来る。

$$\frac{df}{dU} = 0 \quad (\text{式 } 5a) \quad f = f_{OL} + \frac{f_{OL}}{\omega} \frac{r'}{M^2} \quad (\text{式 } 5b)$$

ただし、 f_{OL} は、対物レンズの焦点距離を示し、 f は系全体の焦点距離、 M は対物ミニレンズによる縮小率である。

3.2 色収差補正装置の構成と軌道

実際の色収差補正装置の開発では、多極子内で電子線の速度が変わることにより発生する高次収差も補正するため、多極子として電磁場重畳十二極子を採用した。この中で磁場四極子場 \widetilde{A}_{2M} 、電場四極子場 \widetilde{A}_{2E} を発生させる。二枚の多極子の間に、転送レンズ対(二枚のレンズ)を配置させる構造とした。

図3は加速電圧 $U = 30 \text{ kV}$ での、色収差補正光学系における計算した電子線の多極子内での軌道である。転送レンズにおける軌道は示していない。凸レンズである対物レンズでは、エネルギーの小さい電子線はより強い収束作用を受ける(図1)。一方、色収差補正系では、加速電圧 U の電子線(青色等高線)に対して dU エネルギーを失った電子線(赤色等

高線)は、円筒対称に発散方向に偏向されていることが分かる(図3)。この効果が、系で生み出された負の色収差であり、対物レンズの正の色収差と相殺されて色収差が零となる。

4. 収差補正結果と色収差の計測

4.1 色収差と Voltage Tableau

色収差を測定する際には、加速電圧を変えて軸上の Diffractogram を取得し、デフォーカスと二回非点を各々計測する必要がある。加速電圧を変えて取得する Diffractogram (アモルファス領域の像の Fourier Power Spectrum) の組を、ここでは Voltage Tableau と呼ぶ。図4は、加速電圧を30 kV から -10 V, -5 V, 0 V, +5 V, +10 V だけ変化させた場合の色収差補正前の Voltage Tableau である。高圧を変えると色収差により、デフォーカス変化を示す First Zero (強度が零になる最内円) が大きく変化している。測定したデフォーカスの組から式6に従い色収差を計測することができる。 C_{df} は色収差によるデフォーカスずれの係数(色デフォーカス係数)であり、後述する色二回非点係数と区別する。

$$C_{df} = U \cdot \frac{\Delta f_{Cc}}{\Delta U} \quad (式6)$$

ΔU は変化させた加速電圧、 Δf_{Cc} は測定したデフォーカス量の差異をここでは示す。図4(a)では、色収差(C_{df})は0.53 mmと測定された。図4(b)は、色収差補正後の Voltage Tableau である。補正前では、大きく変化している Diffractogram の First Zero が、補正後ではほとんど変わっていない様子が分かる。測定された色収差(C_{df})は0.0037 mmと計測され、色収差補正が実験的に検証された。加速電圧15 kV および45 kV においても色収差補正を実験的に確認した。

4.2 色二回非点

色収差係数として、加速電圧変化における一次の幾何収差であるデフォーカス変化の係数を式6で取り挙げた。エネルギーが異なる電子線が生じさせる一次幾何収差として、焦点ずれ(一般的な色収差)の他に二回非点がある(式7)。この二種類の色収差係数を、ここでは色デフォーカス係数(C_{df})と色二回非点係数(C_{A2})と呼ぶ。色デフォーカス係数はスカラー量(加速電圧変化による First Zero の円の大きさの変化

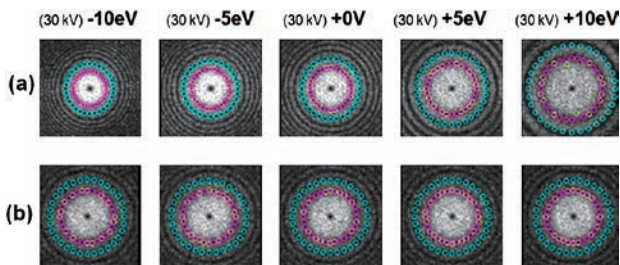


図4 (a) 色収差補正前、(b) 色収差補正後の(加速電圧30 kV)の Voltage Tableau. 赤の点は First Zero 点、水色は Second Zero を示している。色収差補正後の測定デフォーカスは -300 nm とほぼ一定であった。

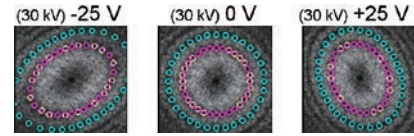


図5 色二回非点が残留している場合の Voltage Tableau. 測定デフォーカス量は、-240 nm.

量)であるが、色二回非点係数は、強度と位相角からなるベクトル量(楕円の大きさと向きの変化量)である。強度 $|C_{A2}|$ と角度 θ_{CA2} の二係数、あるいはまた、XY表記として、 C_{A2X} と C_{A2Y} として扱う。両者には、 $C_{A2X} = |C_{A2}| \cos(2\theta_{CA2})$ 、 $C_{A2Y} = |C_{A2}| \sin(2\theta_{CA2})$ の関係がある。

$$\overline{C_{A2}} = U \cdot \frac{\overline{\Delta A_2}}{\Delta U} \quad (式7)$$

色収差(色デフォーカス)を補正し十分に小さくなると、色二回非点を実験的には顕在化してくる。図5は色フォーカスを零に補正後、色二回非点が残留した例である。加速電圧を30 kV から -25 V, 0 V, +25 V に変化させた場合の Voltage Tableau である。三枚の Diffractogram において、デフォーカス量に相当する楕円の長径と短径の平均の大きさは変化してい

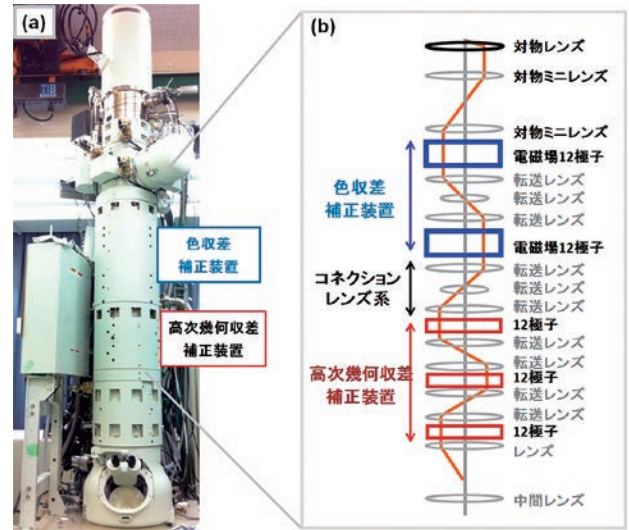


図6 (a) 開発した装置。(b) 色収差球面収差同時補正を実現する Cc/Cs ダンデム光学系。

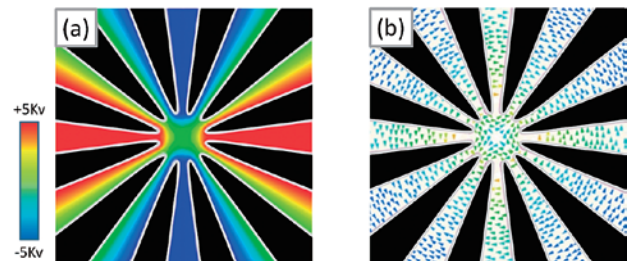


図7 (黒色で示す) 電磁場重畳12極子における(a) 電場および(b) 磁場の計算結果。(加速電圧30 kV の設定)

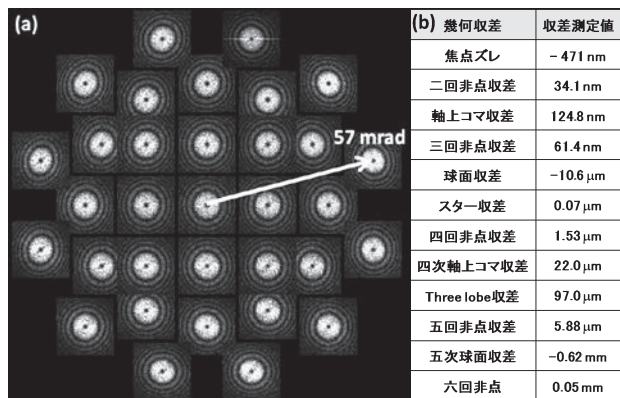


図8 色収差補正後の (a) Diffractogram Tableau と (b) 測定結果.

ないが、二回非点に相当する長径と短径の比が大きく変化している. この場合、計測から色二回非点係数は $|Cc_{A2}| = 70 \mu\text{m}$ ($\theta_{Cc_{A2}} = 24.5$ 度) 残留していた. 実際の色収差補正においては、色二回非点の調整が非常に重要な調整項目となる.

5. Cc/Cs ダンデム光学系

我々は開発した色収差補正装置の下部に、高次幾何収差補正装置を装備させ Cc/Cs ダンデム光学系¹⁸⁾を構築し、色収差・球面収差同時補正を実施した (図6 (a, b)). 電子顕微鏡の設定加速電圧としては、15 kV, 30 kV, 45 kV とした. 図7は12極子内の計算した磁場および電場の図示である. 色収差補正では分散能を大きくとることを目的として、電子線進行方向に長い間場を作用させるために厚い多極子が必要となる. さらに先の述べたように、多極子では磁極に加えて、(幾何収差補正では用いていない) 電極を装備する必要がある. 電極電圧は45 kVの加速電圧の時は6.5 kV, 30 kVの加速電圧の時は4.8 kV, 15 kVの時は2.2 kVに設定した.

図8は加速電圧30 kVにおけるCc/Csタンデム補正系を用いた色収差補正後の幾何収差補正を示すDiffractogram Tableau 図形と測定結果である. 高次収差補正装置として、Delta Corrector¹⁹⁾を用いているため、球面収差だけではなく六回非点も補正されている. 低加速電子顕微鏡は、色収差補正に加えて回折収差が大きな分解能低減の原因となるため、広い角度までの幾何収差補正も重要である.

6. 高分解能観察例

図9は、色収差球面収差補正後の加速電圧30 kVにおける高分解能像 (金粒子) である. 金粒子内部に格子0.235 nm, 0.204 nmが明瞭に観察されており、30 kVという極低加速でも原子分解能観察を実証できている. FFT図形には、 $(0.144 \text{ nm})^{-1}$ のスポット情報が確認できた (図9 (b)).

7. まとめと今後の課題

JST CREST 研究加速プロジェクトで開発した色収差補正装置で色収差補正の実験的検証に成功した. また、加速電圧

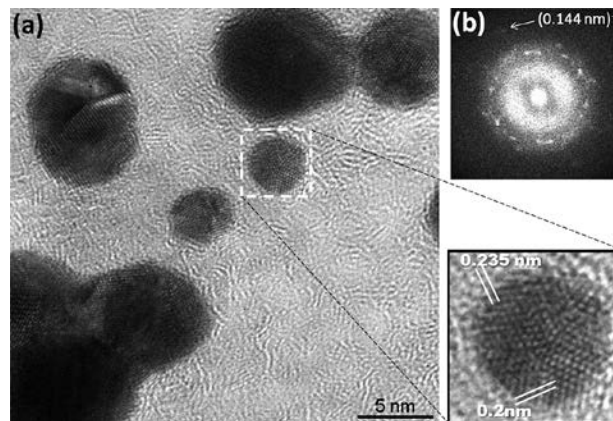


図9 色収差・幾何収差同時観察後の高分解能観察 (Ge 薄膜上の金粒子) TEM 像.

30 kV の低加速において色収差・球面収差補正光学系で原子分解能観察に成功した.

色収差補正装置は十分な分散能を与えるために、長い電場・磁場の間に電子線を通す必要がある. 分解能達成に対して、電場の電氣的安定度に加えて、長く細い多極子あるいはライナーチューブ等から発生する磁氣的な熱雑音²⁰⁾等が (特に低加速観察では) 無視できなくなってくる. さらに分解能向上には、このように今まで電子顕微鏡で議論されなかったノイズに対応していく必要がある.

8. 謝 辞

本研究は、JST (科学技術振興団) の研究加速プロジェクト (末永プロジェクト) の支援を受けて行われた.

文 献

- 1) Scherzer, O.: *Physik*, 101, 593–603 (1936)
- 2) Rose, H.: *Optik*, 85, 19–24 (1990)
- 3) Haider, M., Uhlemann, S., Schwan, E., Rose, H., Kabius, B. and Urban, K.: *Nature*, 392, 768–769 (1998)
- 4) Krivanek, O.L., Dellby, N. and Lupini, A.R.: *Ultramicroscopy*, 78, 1–11 (1999)
- 5) Nellist, P.D., Chisholm, M.F., Dellby, N., Krivanek, O.L., Murfitt, M.F., Szilagyi, Z.S., Lupini, A.R., Borisevich, A., Sides, Jr. W.H. and Pennycook, S.J.: *Science*, 305, 1741 (2004)
- 6) 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)
- 7) Müller, H., Uhlemann, S., Hartel, P. and Haider, M.: *Microsc. Microanal.*, 12, 442–445 (2006)
- 8) 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, 341–357 (2009)
- 9) Maßmann, I., Uhemann, S., Müller, H., Hartel, P., Zach, J., Haider, M., Taniguchi, Y., Hoyle, D. and Herring, R.: *Microsc. Microanal.*, 17 (Suppl.) 1270–1271 (2011)
- 10) Zach, J. and Haider, M.: *Optik*, 99, 112–118 (1995)

- 11) Haider, M., Müller, H., Uhlemann, S., Zach, J., Loebau, U. and Hoeschen, R.: *Ultramicroscopy*, **108**, 167–178 (2008)
- 12) Kabius, B., Hartel, P., Haider, M., Müller, H., Uhlemann, S., Loebau, U., Zach, J. and Rose, H.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 147–155 (2009)
- 13) <http://www.salve-project.de/home.html>
- 14) <http://www.busshitu.jst.go.jp/kadai/year03/team03.html>
- 15) Frank, J.: *Optik*, **44**, 379–391 (1976)
- 16) Warner, J., Margine, E., Mukai, M., Robertson, A., Giustino, F. and Kirkland, A.: *Science*, **337**, 209–212 (2012)
- 17) Hosokawa, F., Sawada, H., Kondo, Y., Takayanagi, K. and Suenaga, K.: *Microscopy*, **62**, 23–41 (2013)
- 18) Sawada, H., Sasaki, T., Hosokawa, F., Yuasa, S., Terao, M., Kawazoe, M., Nakamichi, T., Kaneyama, T., Kondo, Y., Kimoto, K. and Suenaga, K.: *Advances in Imaging and Electron Physics*, **168**, 297–336 (2011)
- 19) 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)
- 20) Uhlemann, S., Müller, H., Hartel, P., Zach, J. and Haider, M.: *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 046101 1–5 (2013)