

## 走査型共焦点電子顕微鏡法の開発

## Development of Scanning Confocal Electron Microscopy

竹口 雅樹<sup>a</sup>, 橋本 綾子<sup>a</sup>, 三石 和貴<sup>a</sup>, 下条 雅幸<sup>b</sup>

Masaki Takeguchi, Ayako Hashimoto, Kazutaka Mitsuishi and Masayuki Shimojo

<sup>a</sup>(独)物質・材料研究機構<sup>b</sup>埼玉工業大学

**要旨** 走査型共焦点電子顕微鏡法 (SCEM) は, (S)TEM 観察において深さ分解能を向上させる事により, 試料の 3 次元構造・断層像の高分解能観察ができる可能性を有していることから注目を集めている. 本研究で, 我々は SCEM を実現するための要素技術である 3D 試料走査ステージと円環暗視野 (ADF) 共焦点結像光学系を開発し, 市販の透過型電子顕微鏡 JEM-2100F を用いた実験において 100 nm 以下の深さ分解能での断層観察を行った. そして初めて SCEM による 3 次元再構築を得た. また照射・結像両レンズ系に収差補正機能を備えた装置 JEM-2200MCO を用いて ADF-SCEM の実験を行い, 約 20 nm の深さ分解能を達成した. 本稿ではこれらの例とともに ADF-SCEM の原理と概要について簡単に紹介する.

キーワード: 走査型共焦点電子顕微鏡法, 円環暗視野, 深さ分解能, 断層観察

## 1. はじめに

通常の透過型電子顕微鏡 (TEM) で得られる像は, 試料の投影像である. 走査型共焦点電子顕微鏡法 (SCEM) は, (S)TEM 観察において深さ分解能を向上させる事により, 試料の 3 次元構造・断層像の高分解能観察ができる可能性を有していることから注目を集めている. 通常の STEM では試料面上に入射する収束電子ビームを走査コイルによって 2 次元に走査し, 試料によって散乱された透過電子を試料下にある検出器によって検出し, 試料各位置の検出信号強度から 2 次元像を得る. 検出器はほぼ逆空間上, すなわち回折像面に位置する. 一方, SCEM の場合, 図 1 のように試料下の結像レンズ系によって検出器位置を試料の像面となるようにし, 検出器直上にはピンホールを配置して, ある特定の深さから来る散乱透過電子のみを検出器にて検出する. つまり検出器 (ピンホール) は実空間上に存在することになる. こうして入射電子プローブを再びピンホール位置に収束させることによって共焦点光学系が実現し, SCEM を行うことができる.

世界で初めての SCEM は Argonne 国立研究所の Zaluzec らによって開発された<sup>1,2)</sup>. 彼らは収差補正のない電子顕微鏡において共焦点光学系を形成し, 厚い試料でもコントラストよく内部構造が観察できることを示した. 彼らは, 試料面上において XY 走査された電子プローブを, 結像レンズ系側の Descan コイルによって同期させて振り戻してピンホール位

置に固定し, ピンホールを通過した SCEM 信号を検出して像を得ている. この方式の場合, ピンホール上における Descan の同期位置制御の高精度な制御が困難である点と, XY 面のみの Scan-Descan であるので, 電子プローブの収束点を Z 方向に変化させた時には, ピンホール位置への再収束点の高さもずれてしまう (共焦点条件からはずれてしまう) ことが欠点であった. また彼らは明視野 (BF) 結像のため後述するように十分な Z 分解能が得られていなかった.

一方, 我々はビームを走査せず, 共焦点光学系を固定したまま試料の 3 次元走査によって SCEM を行うためのシステ

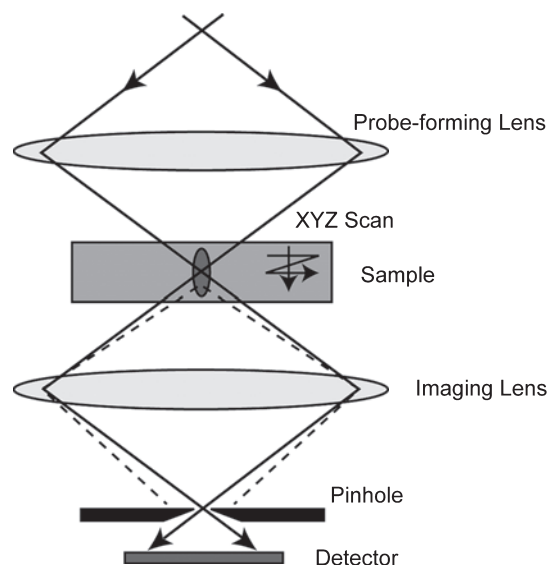


図 1 共焦点 STEM の電子光学系の模式図.

<sup>a</sup> 〒 305-0003 つくば市桜 3-13

TEL: 029-863-5471; FAX: 029-863-5571

E-mail: takeguchi.masaki@nims.go.jp

2010 年 12 月 13 日受付

ムを開発した<sup>3)</sup>。このシステムは piezo 素子による試料の 3 次元精密駆動が可能な試料ホルダーとその制御電源、3 次元走査・像出力用のソフトウェアから構成される。さらに我々は円環暗視野 (ADF) 共焦点結像法を考案し、世界で初めてナノスケール深さ分解能の SCEM イメージングに成功した<sup>4,5)</sup>。本稿では ADF-SCEM の原理と概要について紹介する。

## 2. 3D 試料走査システムの開発

試料走査ホルダーの写真と概要図を図 2 に示す。試料はチューブ piezo 素子によって XYZ 方向の駆動を行う。PC からの XYZ 位置制御は、DA コンバーター (NI-DAQ PCI-6259) からの出力信号を 3 チャンネル増幅電源 (Mess-tek M-2629B) によって増幅し、試料を 3 次元駆動する。駆動最大距離は  $\pm 150$  V において X:  $\pm$  約 1.3  $\mu\text{m}$ , Y&Z:  $\pm$  約 13  $\mu\text{m}$  である。DA コンバーターは 16 bit 分解能であるので、最小駆動ステップは  $\pm 150$  V に対して X: 約 0.04 nm Y&Z: 約 0.4 nm である。

チューブ piezo の XYZ 移動の方向は必ずしも TEM における XYZ 軸と一致しない。そのため、指定位置 (x, y, z) に対し、以下の式 (1) に示すような行列変換をかけて正確な (X, Y, Z) 位置に補正し、試料位置を制御する。

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & a & b \\ 0 & 1+c & d \\ e & f & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで a, c は像のゆがみを補正し縦横等方的にするためのパラメータ、b, d はステージを Z 方向に動かした時に像が XY 面内位置ずれしないようにするパラメータ、e, f は XY 走査時において Z ずれが生じないようにするためのパラメータである。これにより連続断層像シリーズの等方な 3 次元キューブを得ることができる。

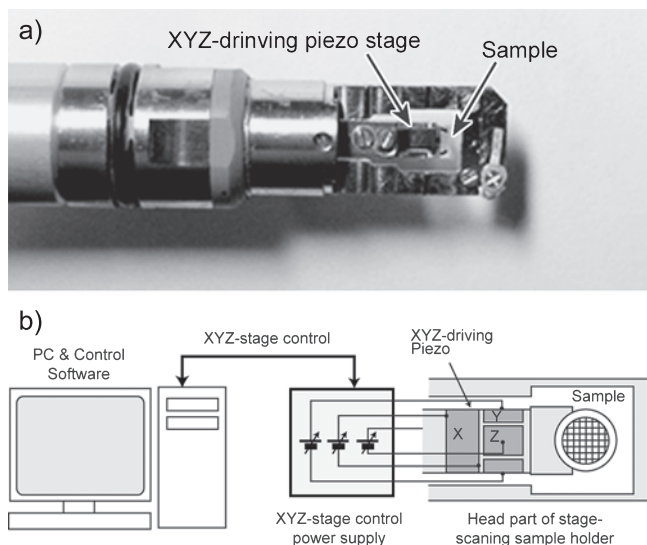


図 2 (a) 試料走査ホルダー先端部の写真。(b) ステージ走査システムの概要図。

本試料走査システムの性能評価のため、取差補正のない JEM-2100F (Cs = 1.0 mm, Cc = 1.2 mm) に搭載し、BF 検出器直前にピンホール絞りを取り付けてカーボン膜上金粒子を明視野モード SCEM により観察した結果、0.235 nm の格子像が確認でき、本試料走査ステージは高分解能観察に適用可能な性能を有していることが確認された。撮影時間は、走査速度 0.1 ms/point, 1024 × 1024 画素の像に対して約 105 秒である。また最近、2 軸傾斜タイプも開発し、結晶性試料の晶帯軸入射観察も可能になっている<sup>6)</sup>。

## 3. ADF-SCEM

ADF-STEM は円環状の検出器を用いて像を得るが、SCEM では円環状散乱ビームをピンホール上に再収束させなければならないため、ハイコントラスト対物絞り位置またはコンデンサー絞りに円環型の絞りを挿入して ADF 共焦点結像を行う。本研究では、円環型の絞りは FIB を用いて Mo プレートに加工して作製した。これを図 3 のように対物絞り位置に挿入してダイレクトビームをカットし、ダイレクトビームよりも外側の散乱ビームをピンホール面に収束させピンホールを通過した信号を検出器にて検出した。

図 4 は BF および ADF モードにおける SCEM の結像光学系を示している。SCEM において像強度  $I$  は

$$I(\mathbf{r}, \Delta f) = |V(\mathbf{r}) \otimes [P_1(-\mathbf{r}, \Delta f) P_2(\mathbf{r}, -\Delta f)]|^2 \quad (2)$$

で表わされる。 $V(\mathbf{r})$  は試料透過関数、 $P_1$  は照射系の点像分布関数、 $P_2$  は結像系の点像分布関数である。 $\mathbf{r}$  と  $\Delta f$  はそれぞれ光軸に垂直な面内の位置と正焦点位置からのずれ量である。実際にはこれにさらに色取差と光源サイズ (もしくはピンホールサイズ) によるボケを重畳したものが像強度となる。我々が実験で用いた電子顕微鏡 JEM-2100F の球面収差係数 Cs の値 1.0 mm, 収束半角  $\alpha$  の値 10 mrad を用いてプローブ

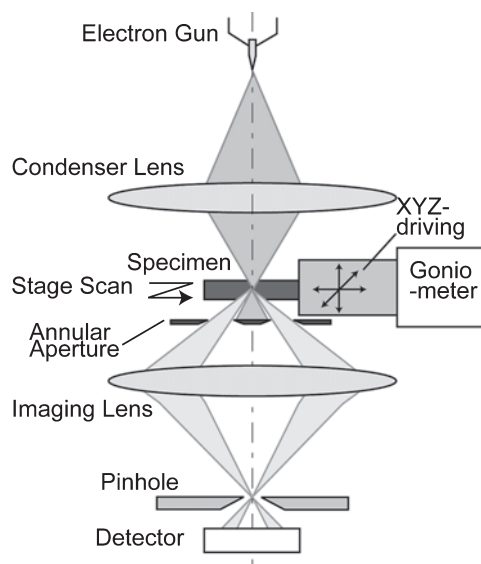


図 3 ADF 結像系と試料走査システムを用いた共焦点 STEM の概略図。

のXZ面での形状を計算したものを図5左に示す。照射系のプローブの縦サイズは60 nm程度であることがわかる。我々はADF結像系によるSCEMを行っており、そのようなADF結像系のプローブ形状は図5中央のようになる。ピンホールサイズが点であると仮定した場合、ADF-SCEMの深さ分解能は図5右の計算結果から80 nm程度になることが分かる。しかしながら、BFモードの場合、支配的なコントラストは振幅コントラストであり、図4上に示すように、対象物のサイズが $d$ 、収束半角が $\alpha$ の時、ピンホールに入射する電子線強度は対象物が $d/2\alpha$ だけ上下しても変化がない。すなわちBFモードで振幅コントラストを観察する限り、この間では像コントラストは変わらない。よって深さ分解能は点像分布関数で期待されるよりも悪い $d/\alpha$ となる。これは薄膜などに対して深さ分解能は得られないことを意味している<sup>7-10</sup>。一方、ADFモードの場合、図4下に示すようにに試料高さが変われば試料からの散乱ビームの収束位置はピンホール位置からずれるため試料が共焦点条件位置にある時の

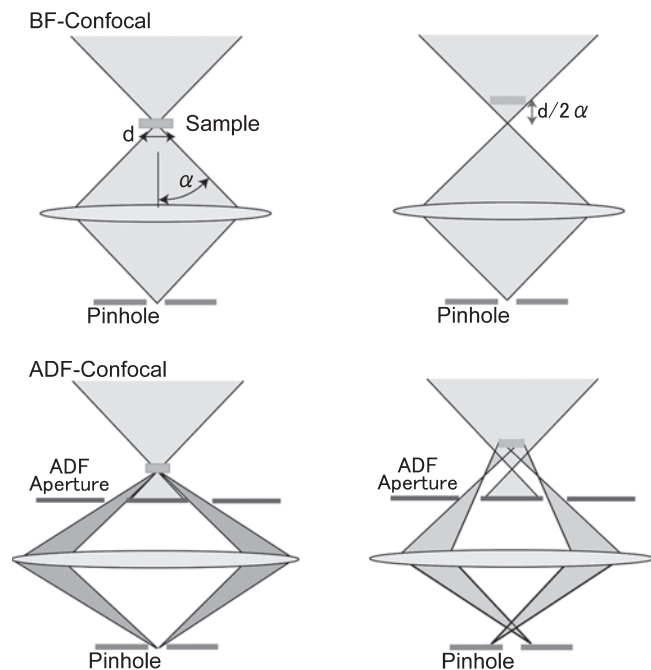


図4 BFモードおよびADFモードでの共焦点STEMの試料位置の変化に対する像強度の違いを示す模式図。

み像強度が得られる。この場合、深さ分解能は照射光学系と結像光学系の点像分布関数によってほぼ決められる。ピンホールを大きくしていくと深さ分解能は劣化する。なお、後述の照射系・結像系ともに球面収差が補正された装置の場合、照射系 $\alpha=18$  mrad、結像系 $\alpha=20-28.5$  mradとすると深さ分解能は6 nm程度になることも計算で予測された。ただしこのような球面収差補正系では色収差やピンホールサイズの効果が顕著になり、深さ分解能は10 nm以上になってしまいうことも計算と実験により明らかとなった。

#### 4. ADF-SCEM 観察

図6は炭素支持膜上のAuナノ粒子を含むGe薄膜のADF-SCEM観察結果である(JEM-2100F使用)。(a, b)はXY面の走査像、(c)はXZ面の走査像である。照射光学系の収束半角は10 mrad、ADF絞りの内外取込半角はそれぞれ17, 21 mrad、ピンホールの直径は50  $\mu\text{m}$ のものを使用し、これは試料面上に換算して0.7 nmであった。STEMプローブ径は0.2 nmであった。(a, b)において大きさ数nmの輝点がAuナノ粒子である。試料高さ112 nmの変化により、明るく光る部分が異なっていることが分かる。(c)は(a)の矢印位置において、ステージのXZ走査によって得られたXZ断面の観察像となっており、Ge膜のカールしている様子やAuナノ粒子の分布が明瞭に観察できる。この条件でのADF-SCEM像の計算機シミュレーションで計算したZ方向分解能はおよそ80 nmであったが、実際には(c)を良く見ると上側に弱いコントラストが伸びてZ方向分解能を劣化させており、これは電子ビームのエネルギー損失に対応した色収差によるボケと考えられる。

同条件で我々はカーボンナノ構造の3D観察を行った<sup>4)</sup>。照射ビームの収束半角は10 mrad、ADF絞りの内外取込半角

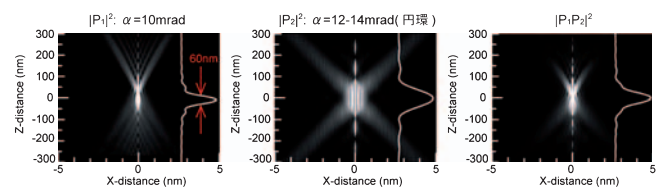


図5 通常のSTEMプローブ $P_1$ 、円環プローブ $P_2$ および共焦点STEMの $P_1, P_2$ の強度の計算結果。

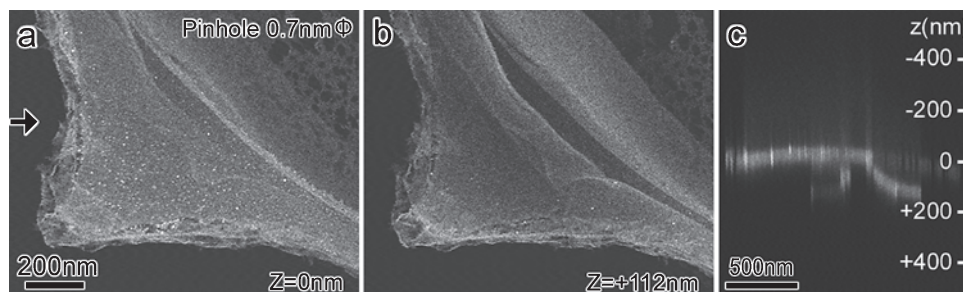


図6 カーボン膜上の金粒子分散Ge膜のADF共焦点STEM観察結果。(a, b) XY面走査像、(c) XZ面走査像。(a)と(b)は試料高さを112 nm変化させて撮影された。



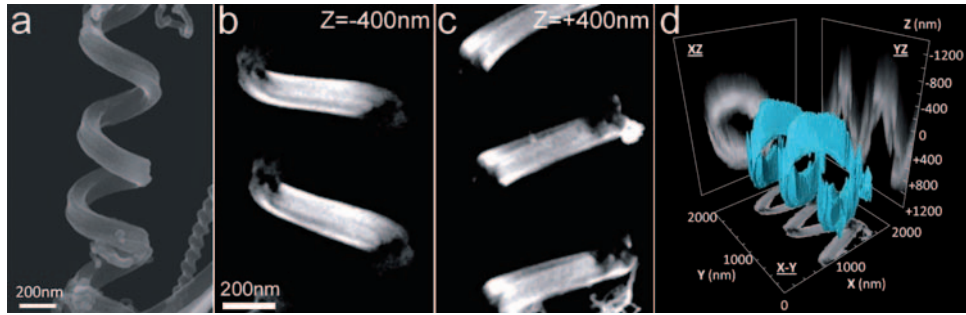


図7 カーボンナノコイルの (a) SEM 像, (b, c) ADF 共焦点 STEM 像, (d) 3次元再構築結果.

はそれぞれ 12, 14 mrad であった. 図 7 (a) は試料の SEM 像であり, 試料がらせん形状を持つナノコイルであることがわかる. これを ADF-SCEM 観察した結果の一部が (b, c) に示されており, この2つの高さ変化量は 400 nm である. 特定の長さの部分のみが結像されていることが分かる. このような断層像を, 100 nm ステップずつ高さを変えて 27 枚撮影し, それらを用いて Surface レンダリングして 3D 再構築したものが (d) である. 3D 再構築には Mercury Computer Systems, Inc. AVIZO (Ver.5.0) を用いた. これにより SCEM がナノ構造 3D 観察のツールとして有用であることが示された.

## 5. 深さ分解能の向上に向けて

汎用の STEM では, 球面収差が収束ビームのサイズを左右し, 我々の JEM-2100F では最小となるのは収束半角  $\alpha = 10$  mrad の時で, その時のビームの縦のサイズはおよそ 80 nm であり, SCEM の深さ分解能もそれとほぼ同等となる. そこで我々はより高い深さ分解能を目指し, Oxford 大学にある照射系・結像系に球面収差補正機を搭載した JEM-

2200MCO<sup>11,12)</sup> を用いて ADF-SCEM の実験を行った. 図 8 はコアシェル構造をもつ磁性メソポーラスシリカ粒子の観察結果であり, (b, c) は JEM-2100F において TEM-Computed Tomography (CT) によって得られた XY 断層像および XZ 断層像, (e, f) は JEM-2200MCO において ADF-SCEM によって得られた XY 断層像および XZ 断層像である. ADF-SCEM 像は, 照射系収束半角 18 mrad, ADF 絞りの内外取込半角はそれぞれ 20, 28.5 mrad, ピンホールの直径は試料面上に換算して 0.24 nm の条件で得た. また TEM-CT は試料を  $-60^\circ$  から  $+60^\circ$  まで  $2^\circ$  ずつ傾斜させながら計 61 枚の HAADF-STEM 像を撮影し, それを 3D 再構築したものをもとに得た. これらの像から, 外殻とコアの構造が明瞭にわかり, またコアが中空構造であることが初めて明らかとなった. ADF-SCEM 像の XZ 像においてこの中空コアの Z 方向の Elongation から, 深さ分解能はおよそ 20 nm 程度であることがわかる.

ADF-SCEM の計算機シミュレーションにより, JEM-2200MCO の本実験条件での深さ分解能は色収差を無視するとおよそ 6 nm であるが, 色収差の影響により実際の実験では 20 nm 程度になっている. この色収差は Deconvolution による除去が期待でき, 我々は Deconvolution による 10 nm 以下の深さ分解の実現を目指している.

## 6. まとめ

ADF-SCEM の原理と概要について簡単に紹介した. SCEM は, 収差補正型の TEM を用いても深さ分解能は現状では 10–20 nm 程度であるが, 面内方向は通常の STEM と同等の原子分解能が可能であるため, 高分解能断層像観察技術として期待される. また, 任意の Z 位置の断層像を 1 枚の走査像取得で得ることができるため, 内部構造のその場観察への応用にも有用である.

## 7. 謝辞

本研究のうち, 収差補正型の TEM による実験は JSPS 二国間交流事業の助成のもとで Oxford 大学の P. Wang 博士, P.D. Nellist 博士, A.I. Kirkland 博士との共同研究にて行われた. 磁性メソポーラスシリカコアシェル粒子の構造解析は (独) 物質・材料研究機構の奥田充宏博士 (現 Bristol 大),

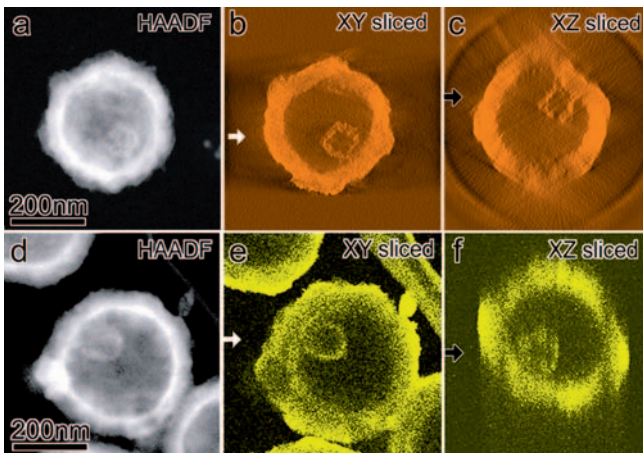


図 8 メソポーラスシリカコアシェル粒子の TEM-CT と ADF 共焦点 STEM による観察結果の比較. (b, c) は TEM-CT における 3次元再構築から得た XY スライス像および XZ スライス像であり, (b) (c) はそれぞれ互いに白黒各矢印部分の断層になる. (e, f) は ADF 共焦点 STEM で得た XY スライス像および XZ スライス像であり, (e) (f) はそれぞれ互いに白黒各矢印部分の断層になる.

生駒俊之博士（現東京工業大）、Y. Zhu 博士との共同研究にて行われた。またカーボンナノコイル試料は大阪大学の中山喜萬博士、平原佳織博士にご提供いただいた。有限会社HREM 石塚和夫博士には研究全般にわたって有益な討論を頂いた。関係各位に感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) Frigo, S.P. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2112 (2002)
- 2) Zaluzec, N.J.: *Microscopy-Today*, **6**, 8 (2003)
- 3) Takeguchi, M. *et al.*: *J. Electron Microsc.*, **58**, 123 (2008)
- 4) Hashimoto, A. *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **106**, 086101 (2009)
- 5) Hashimoto, A. *et al.*: *Microsc. Microanal.*, **16**, 233 (2010)
- 6) Takeguchi, M. *et al.*: *AMTC Letter*, **2**, 110 (2010)
- 7) Zaluzec, N.J.: *Microsc. Microanal.*, **13** (Suppl. 2), 1560 CD (2007)
- 8) Xin, H.L. and Muller, D.A.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 157 (2009)
- 9) Mitsuishi, K. *et al.*: *Ultramicrosc.*, **111**, 20 (2010)
- 10) Wang, P. *et al.*: *Ultramicrosc.* (in press)
- 11) Nellist, P.D. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 124105 (2006)
- 12) Wang, P. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 200801 (2010)