

1.2 MV 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡の開発

Development of 1.2 MV Atomic-Resolution Holography Electron Microscope

川崎 猛^a, 高橋 由夫^a, 明石 哲也^a,
谷垣 俊明^a, 小内 俊男^a, 糟谷 圭吾^a,
古津 忠夫^b, 品田 博之^a, 長我部信行^c

Takeshi Kawasaki, Yoshio Takahashi, Tetsuya Akashi,
Toshiaki Tanigaki, Toshio Onai, Keigo Kasuya,
Tadao Furutsu, Hiroyuki Shinada and Nobuyuki Osakabe

^a (株)日立製作所 研究開発グループ

^b (株)日立ハイテクノロジーズ

^c (株)日立製作所 ヘルスケア社

要 旨 超高压電子顕微鏡として初めて収差補正器を搭載した 1.2 MV 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡を開発した。高分解能観察では 43 pm のインフォメーションリミットと 44 pm の GaN[411] ダンベル構造を、磁場フリー観察では 0.24 nm のインフォメーションリミット及び Au{111} 結晶格子像を観察することができた。

キーワード：超高压電子顕微鏡，収差補正，電界放出電子銃

1. はじめに

我々のグループでは 1 MV ホログラフィー電子顕微鏡を 2000 年に開発した¹⁻⁵⁾。この装置は高温超伝導体中の磁束量子の観察を目的として、透過能のある 1 MV の加速電圧，磁界重畳型電界放出電子銃，電子線パイプリズム，試料冷却機構を備えていた。その後 10 年ほどの間に球面収差補正技術が確立され⁶⁻⁹⁾ 300 kV 級の収差補正器付 TEM や STEM で分解能が次々と更新され¹⁰⁻¹³⁾，粒界や界面の研究などに大きく貢献してきた。我々はホログラフィー電子顕微鏡をさらに超高分解能化して原子分解能のホログラフィーを実現することにより，原子オーダーの電磁場の可視化を目指している。2009 年に外村彰博士が内閣府最先端研究開発支援プログラム (FIRST) の中心研究者の一人に選ばれ，念願だった 1.2 MV 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡の開発をスタートさせた。収差補正器を搭載して世界最高の分解能 40 pm を目指した。しかし残念なことに外村彰博士は 2012 年に装置の完成を待

たずに逝去した。その後，我々は装置の開発を継続，完成させ 43 pm のインフォメーションリミットと，44 pm の GaN ダンベル構造を解像することができた。以下 1.2 MV 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡の概略と，既存の 1 MV ホログラフィー電子顕微鏡に無い新しい技術を中心に紹介する。

2. 1.2 M 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡

2.1 装置構成と建屋

図 1 に 1.2 MV 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡の建物も含めた断面図を示す。全体構成は 3 タンクケーブル結合方式として，1 MV ホログラフィー電子顕微鏡の方式を踏襲した。加速電圧が高くなっている分，高電圧を絶縁するための距離が伸びて装置，建物とも大型化している。右の高圧容器 (HV generator tank) には高圧電源の 17 段対称型 Cockcroft-Walton (CW) 回路^{14,15)} が納められている。中央の高圧容器 (FE control tank) には電池駆動の FE 電子銃制御用電源および，基準抵抗，フィルターコンデンサが収納されている。左側は電子銃加速管の高圧容器 (Acc. tank) である。3 つのタンクは 2 階レベルのコンクリート立ち上げ基礎の上に設置されている。加速管は 100 mm 厚の鋼鉄製ベース板に固定され，ベース板と円筒形の吊り架台は溶接により一体化されている。重量 11 トンの鏡体が吊り架台内に設置され Acc. tank とあわせて総重量 33 トンになる。これをベース板の四隅の除振マウントで支持している。電子顕微鏡棟は振動と防音，温度管理に特に留意した鉄筋コンクリート構造にして，地盤を 8 m 掘り下げて厚いコンクリート基礎を作り，そこから電子顕微鏡の基礎を立ち上げている。電顕基礎上の常時微動の振動加速度は， $7.2 \mu\text{m/s}^2$ (1 ~ 100 Hz) 以下である。建物の内壁と天井はグラスウール張りとし，ロータリーポンプやチラーユニット，高圧電源など音を出す装置は各々個別の部屋に納め，防音扉を設けた。電子顕微鏡コンクリート基礎の開口部にも防音扉を設けて試料室，対物レンズへの外部からの音を防いだ。空調配管には消音ダクトを入れて風きり

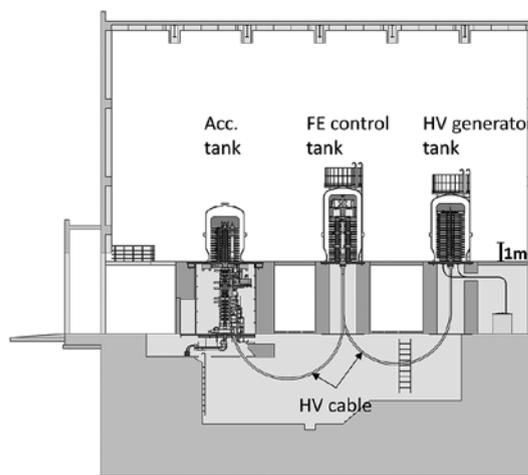


図 1 1.2 MV 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡と建物の断面図

^a 〒 350-0395 埼玉県比企郡鳩山町赤沼 2520 番地
E-mail: takeshi.kawasaki.qb@hitachi.com
2016 年 4 月 26 日受付，2016 年 6 月 19 日受理

音を防止した。通常観察時は空調を稼働させているが、高分解能観察時には空調を停止する。建物の断熱性がよいと、レンズ冷却水の温度制御により、空調停止状態で電子顕微鏡周辺の温度変動は8時間で $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ に抑えられている。

2.2 高圧ケーブル

既設の1 MV ホログラフィー電子顕微鏡では HV generator tank-FE control tank 間は単心導体ケーブル、FE control tank-Acc. tank 間は多心導体ケーブルで結ばれていたが、本装置では HV generator tank-FE control tank 間に抵抗ケーブル(抵抗値 140 k Ω /m, 静電容量 170 pF/m)を使用している。抵抗ケーブルの抵抗と静電容量により CW 回路で発生する高周波リップルを効率よく減衰させることができる。2000 年当時は 1 MV という高電圧で 0.3 MPa の SF₆ 絶縁ガス雰囲気的环境下で抵抗値が安定なケーブルを製造する技術がなかったが、文部科学省支援のプロジェクト¹⁶⁾で開発された技術により抵抗値の制御と絶縁ガス中での安定性が実現し、本抵抗ケーブルが製造できた。直流高電圧に重畳された CW 回路の駆動周波数 4 kHz のリップルは抵抗ケーブルを介して 0.2% に減衰した後 FE control tank 内のコンデンサと抵抗によりさらに除去される。

2.3 照射光学系

本装置の照射系は磁界重畳型電界放出電子銃、加速管、コンデンサーレンズからなる。タングステン (310) チップから電界放出されたビームは電子銃磁界レンズにより加速管の第一電極、第二電極で構成される Butler 型静電レンズ近傍に集束後、加速管をほぼ平行に出射してコンデンサーレンズに入る。コンデンサーレンズは 2 枚あり必要な照射条件のビームを形成する。ホログラフィーで広い可干渉距離が必要な場合は強縮小した光源で遠くから試料を照射するので、光源の輝度が高くないと短時間でホログラムが撮影できない。電子銃磁界レンズで集束条件を制御することにより加速管およびコンデンサーレンズの球面収差を抑えることができ、平均輝度が向上する。このとき平均輝度を制限するのは主に電子銃磁界レンズの色収差である。電子銃磁界レンズはできるだけ色収差の小さい磁極形状にすることが必要となる。

電子銃の断面図を図 2 に示す。既存 1 MV 電子顕微鏡の電子銃と異なるのは NEG (Non Evaporating Getter: 非蒸発ゲッター) ポンプを装着しチップ近傍の真空度を 3×10^{-10} Pa まで高めていることである。

図 3 にトータルエミッション電流 1 μA のときのプローブ電流の時間変化のグラフを示す。 3×10^{-10} Pa の真空度ではフラッシング後チップ表面に吸着する水素が少ないので、プローブ電流が 10% 減少する時間は 900 分に延びる。トータルエミッション電流を通常使用量の 20 μA にすると電子衝撃脱離ガスの影響でこの時間は多少短くなるがそれでも実用上は十分な安定性が得られる。NEG ポンプを装着しない FE 電子銃ではエミッションが減衰し暗くなるので、引き出し電圧を上げてエミッションを増加させ、照射系の微調整もその都度おこなう必要があった。本装置ではフラッシング直後の状態

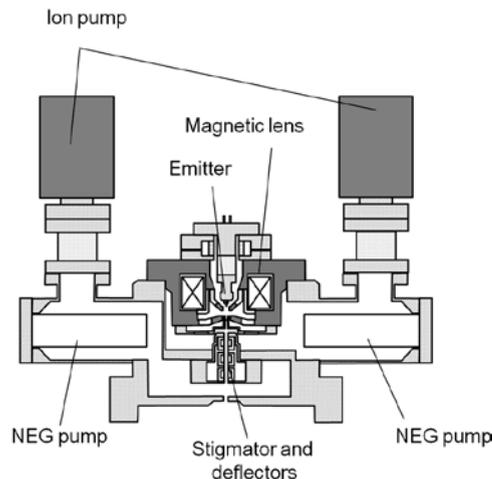


図 2 磁界重畳型電界放出電子銃断面図

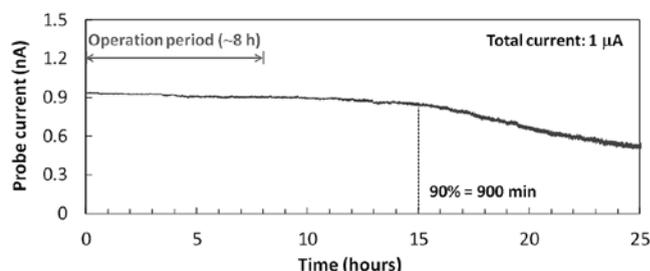


図 3 プローブ電流の時間変化

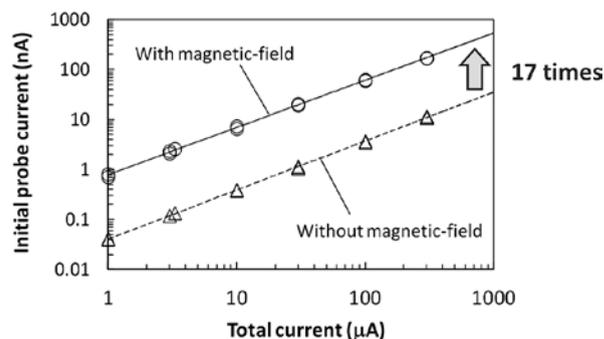


図 4 トータルエミッション電流とプローブ電流

が観察時間中維持されて照射系の頻繁な再調整も不要となる。

図 4 に磁界レンズを使用したときとしないときのトータルエミッション電流とプローブ電流の関係を示す。ここに磁界レンズの励磁は加速管、コンデンサーレンズを含めた照射光学系全体で最高輝度を得られる最適励磁 ($IN/\sqrt{E} = 8.3$) とした。電子銃磁界レンズ下磁極近辺に孔径 0.1 mm の固定シボリを入れてプローブ電流を制限しているため磁界レンズのない電子銃と単純には比較できないが、磁界レンズの使用によりプローブ電流は 17 倍増加する¹⁷⁾。

1.2 MeV ビームのエネルギー幅を Gatan 社製ポストカラム型エネルギー分析器で測定した。結果の一例を図 5 に示す。1000 回測定をおこないエネルギー半値幅 (FWHM) の最頻値をとるとトータルエミッション電流 1 μA では $\Delta E = 0.32$ eV,

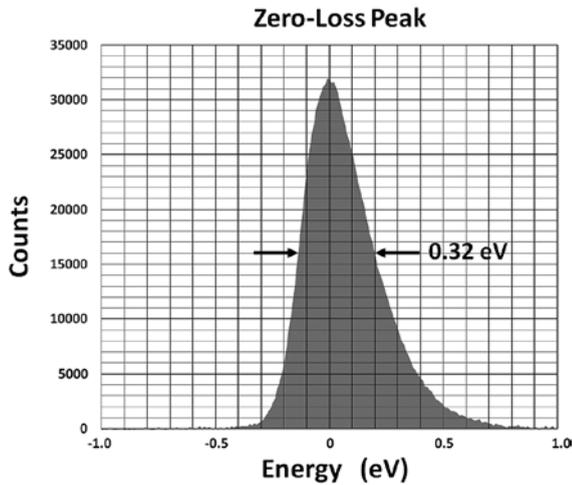


図5 1.2 MeV ビームエネルギー幅 (total emission current $1 \mu\text{A}$, acquisition time 50 ms)

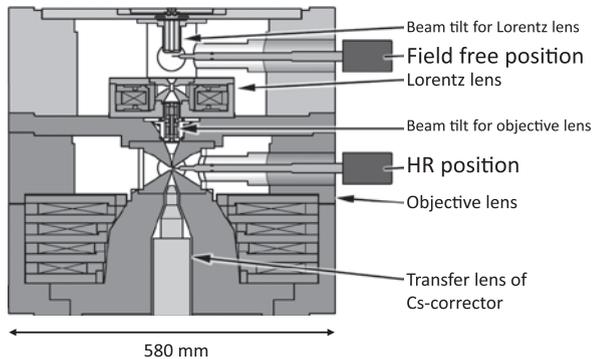


図6 対物レンズ周りの断面図

20 μA では 0.44 eV であった。これは磁界重畳型ではない電界放出電子銃とほぼ同様の値である。

2.4 結像光学系

本装置の結像光学系は、対物レンズと、球面収差補正器、および6段の拡大レンズからなる。観察モードとして、透過像の超高分解能観察と磁場フリー位置観察の両機能を実現するため、対物レンズは2つに分け、それぞれのレンズに対し個別の試料ステージを設置した。磁場フリー観察においても収差補正が機能することが特徴である。これにより無磁場環境下で磁性物質の挙動を高分解能で観察できる。

図6には対物レンズまわりの断面図を示した。以下区別のため、磁場フリー観察のための対物レンズをローレンツレンズと呼ぶ。2つのレンズの球面収差は、その下流に設置した独 CEOS 社製 6 極子ダブルレット型球面収差補正器¹⁸⁾によりそれぞれ補正される。高分解能観察対物レンズでは、球面収差係数 $C_s = 2.4 \text{ mm}$ が $10 \mu\text{m}$ 以下に補正される。なお、収差補正器を含めた色収差係数は、 $C_c = 5.4 \text{ mm}$ ($C_c^* = 3.5 \text{ mm}$) である。ローレンツレンズの球面収差係数 $C_s = 5 \text{ m}$ は 10 mm 以下に補正され、色収差係数は $C_c = 120 \text{ mm}$ ($C_c^* = 78 \text{ mm}$) である。球面収差補正器の光軸調整にはアモルファス試料のディフラクトグラムタブローが用いられ

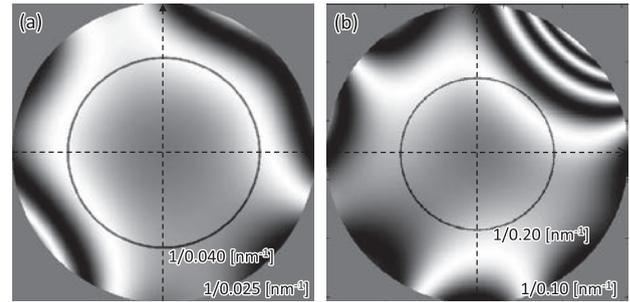


図7 位相コントラスト伝達関数の2次元プロット

(a) 高分解能観察モード (b) 磁場フリー観察モード (残留収差と最適デフォーカス条件)

る。そのため、傾斜照明を行うための偏向器が、高分解能観察対物レンズおよびローレンツレンズそれぞれのために設置されている。

図7は、(a) 高分解能観察モード、および (b) 磁場フリー観察モードにおける、球面収差補正器調整後の残留収差を使って描いた位相コントラスト伝達関数の2次元プロットである。図の濃淡は、コントラスト伝達関数の値に対応し、白が正、黒が負、その中央のグレーが0である。図中心の点から外側に行くにしたがって高い空間周波数の位相コントラストを表す。黒い実線の円はそれぞれ (a) $1/0.04 \text{ nm}^{-1}$ 、(b) $1/0.2 \text{ nm}^{-1}$ の空間周波数に対応し、ビーム傾斜角ではそれぞれ 19 mrad 、 3.8 mrad に対応する。その内側(低い空間周波数側)では、コントラスト伝達関数の符号が変わっていないことがわかる。すなわち、球面収差補正器は、高分解能観察モードで 0.04 nm 、磁場フリー観察モードで 0.2 nm の分解能を実現するための基本的な性能を有していることが確認された。

3. 装置性能—高分解能観察と磁場フリー観察

透過電子顕微鏡による像形成では、試料を透過した電子波をレンズで拡大・結像し、検出カメラで撮影するという過程をとる。このため、観察像分解能は、(1) 電子波の試料内の広がり、(2) 電子顕微鏡の光学的解像力、(3) 振動・電磁ノイズなどの外部擾乱や試料ドリフトの影響、そして (4) 検出カメラの解像力や検出効率、に依存することになる。これらのうち、(1) は超高電圧による電子波の短波長化 (0.76 pm) により抑制されている。ただし、電子波の試料内伝播距離(膜厚)が長いほど広がりも大きくなるため、高分解能像観察には薄い試料ほど有利である。(2) は球面収差補正器の導入、(3) は専用建屋、および電源安定度の向上、(4) はダイレクト検出 CMOS カメラあるいはフィルムカメラの使用、でその影響を最小化している。(2)-(4) の総合性能は、インフォメーションリミットの測定から評価される。高分解能観察モードでは、 40 pm 付近の空間周波数情報を持った回折波と透過波のみを通過させる特殊な絞りを回折像面に挿入し、非線形結像成分(回折波間の干渉成分)を排除して得た格子像から測定した。図8(a)は $W[111]$ 結晶で得られた格

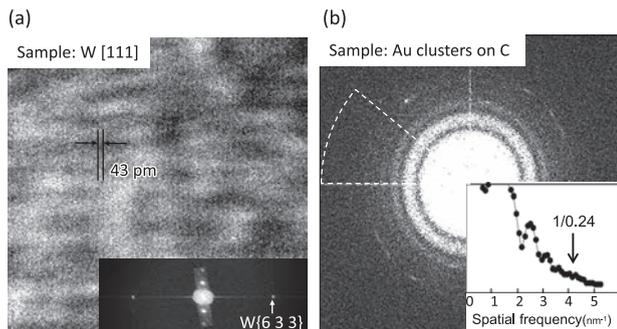


図8 インフォメーションリミットの測定

(a) W{633}線形格子像(高分解能観察モード) (b) a-カーボン像のフーリエ変換(磁場フリー観察モード)

子像である¹⁹⁾。43 pm (W{633}面)の格子縞が記録されており、 $1/43 \text{ pm}^{-1}$ の空間周波数情報の伝達を確認した。磁場フリー観察モードではアモルファス膜観察像のフーリエ変換像に現れるThon ringパターンから評価した。図8(b)はAu微粒子を含むカーボン薄膜像のThon ringパターン、および破線扇型部分の動径ラインプロファイルを示す²⁰⁾。パターンが確認できる最大の空間周波数から $1/0.24 \text{ nm}^{-1}$ までの空間周波数情報が伝達していることが確認された²⁰⁾。

高分解能観察では、インフォメーションリミットとほぼ同等の44 pm間隔のダンベル構造が現れるGaN[411]結晶を用いた。マルチスライス法を用いたシミュレーションによれば膜厚を1.3 nm, 2.5 nm, 3.8 nmと増加させたGaN[411]試料に、1.2 MV電子波を透過させると、膜厚2.5 nmでは44 pm離れたGa原子カラムを反映した分離構造が形成される。しかし膜厚の増加とともにGa原子カラムの分離構造が不明瞭になる。Ga原子で散乱された電子波が球面波となって膜厚の増加とともに広がってゆくためである。結局、膜厚約4 nmより厚くなると、試料内での電子波の広がりによって分離像が得られなくなることがわかった。ちなみに膜厚1 nm以下では電子の散乱強度が小さく十分な信号が得られない。また、300 kV電子波ではどの膜厚でも明瞭な分離構造を作ることができない。これは、短波長化によって試料内電子波の広がりが抑制されることを示している。実験ではへき開したGaN結晶の端部を観察し、3 nm厚付近の像を取得した。

図9(a)に、44 pm離れたGa原子カラムの観察像とその強度ラインプロファイルを示す。Ga原子カラムの分離像が得られていることが確認できた¹⁹⁾。このとき膜厚方向のGa原子の個数は2~3個である。

磁場フリー位置観察では、インフォメーションリミット0.24 nmに近い結晶面間隔が得られるAu多結晶膜を用いた。Au{111}面の面間隔が0.24 nmである。試料はアモルファスカーボン膜上にスパッタしたAu粒子であり、膜厚は5 nm程度である。試料内での電子波の広がり、原子間距離が広い問題とならない。図9(b)にAu{111}格子像とそのフーリエ変換像を示す。全方位にわたって0.24 nmの格子縞が確認できた。

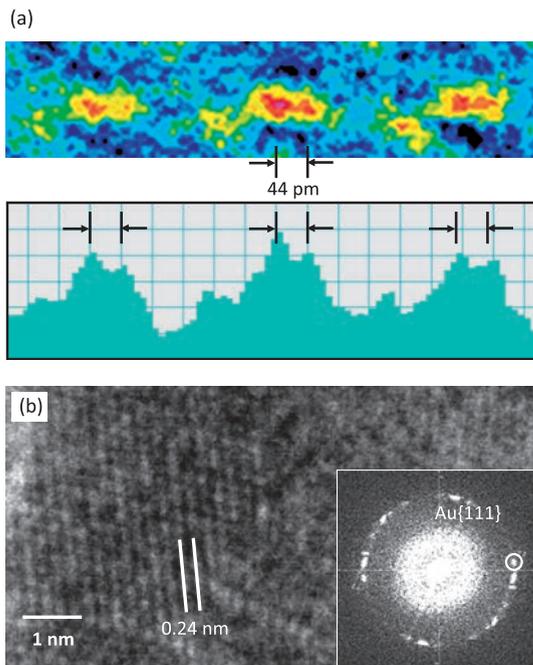


図9 結晶構造観察像

(a) Gaダンベル構造44 pm(高分解能モード) (b) Au{111}格子像0.24 nm(磁場フリー観察モード)

4. まとめ

超高压電子顕微鏡として初めて収差補正器を搭載した1.2 MV原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡を開発した。高分解能観察では43 pmのインフォメーションリミットとGaN[411]結晶で44 pmのGa原子カラムのダンベル構造を、磁場フリー観察では0.24 nmのインフォメーションリミットとAu{111}結晶格子像を観察することができた。44 pmはTEMとして解像できた最小のダンベル構造である。今後は基礎データ取得を継続するとともに、無磁場高分解能と電子線ホログラフィーの特長を活かして原子分解能磁場観察等の応用研究を推進していく。

5. 終わりに

本装置の完成を待たずに逝去された、中心研究者外村彰博士と開発メンバーの中心であった松井功氏に謹んで哀悼の意を表します。

謝辞

本装置の開発に携わった勝田禎治、茂垣宏明、守谷騰、金杉幸二、遠山博、原敦、小野志亜之、島倉智一、荒井誠、渡部成夫、彼末忠士、影山甲子男、増田秀樹、小沢賢、海老澤信利、川崎正二の各氏に感謝いたします。

ビームエネルギー幅の測定に際してはGatan社C. Trevor博士ご提供のスク립トを使用しました。本研究は最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものです。

文 献

- 1) Kawasaki, T. *et al.*: *J. Electron Microsc.*, **49**, 711–718 (2000)
- 2) Tonomura, A. *et al.*: *Nature*, **412**, 620–622 (2001)
- 3) Matsuda, T. *et al.*: *Science*, **294**, 2136–2138 (2001)
- 4) Tonomura, A. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 237001–237005 (2002)
- 5) Akashi, T. *et al.*: *Microscopy*, **65**, doi: 10.1093/jmicro/dfw009 (2016)
- 6) Rose, H.: *Optik*, **85**, 19–24 (1990)
- 7) Haider, M. *et al.*: *Optik*, **99**, 167–179 (1995)
- 8) Krivanek, O.L. *et al.*: *Ultramicroscopy*, **96**, 229–237 (2003)
- 9) Hawkes, P.W.: *Ultramicroscopy*, **156**, A1–A64 (2015)
- 10) Nellist, P.D. *et al.*: *Science*, **305**, 1741 (2004)
- 11) Sawada, H. *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L568–L570 (2007)
- 12) Erni, R. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 096101 (2009)
- 13) Sawada, H. *et al.*: *Microscopy*, **64**, 213–217 (2015)
- 14) 渡辺 勝, 太田 進: 応用物理, 第 43 卷第 3 号, 286–290 (1974)
- 15) 丸勢 進: 実験物理学講座 23 電子顕微鏡, 121–123, 共立出版 (1982)
- 16) 文部科学省 科学技術試験研究委託事業: 電子ビームの高輝度化・単色化に関する要素技術の開発 (2006 年–2008 年)
- 17) Kasuya, K. *et al.*: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **32**, 031802 (2014)
- 18) Müller, H. *et al.*: *Microsc. Microanal.*, **20**, 934 (2014)
- 19) Akashi, T. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 074101 (2015)
- 20) Takahashi, Y. *et al.*: *Microsc. Microanal.*, **21**, 1865 (2015)