U.D.C. 539. 2. 087. 22:621. 385. 833. 28

透過型走査電子顕微鏡による原子像の観察

Single Atom Image Observation by Means of Scanning Transmission Electron Microscope

日立製作所は、従来の透過型電子顕微鏡(TEM)では実現が困難であった原子像の 観察を、試作した透過型走査電子顕微鏡(STEM)で達成した。

STEMは電子ビームを細く絞って試料上を走査し,試料を透過,あるいは試料で 散乱した電子を映像信号として,ブラウン管上に像を映し出す装置である。電子源 に電界放射電子銃を用いたので,電子ビームを直径が0.3nmまで細く絞ることがで きた。この電子ビームで走査すると,1個の原子から得られる散乱電子の強度は映 像信号として十分に高いレベルにある。例えば,厚さ2nmのカーボン膜上に置かれ た原子番号が中位の原子でも,コントラストよく観察することが可能である。筆者 らの実験において,トリウム(Z=90),沃素(Z=52)の原子像が観察され,上記の計 算結果が実証された。更に,TEMに比較して,支持膜像に現われるノイズや,ビー ム損傷の影響が著しく小さいので,原子像の観察にSTEMが極めて有利であること が分かった。

菰田 孜*	Komoda Tsutomu
戸所秀男**	Todokoro Hideo
野村節生*	Nomura Setsuo

1 緒 言

電子顕微鏡で個々の原子を見分けることができ、例えば、 ベンゼン環の「亀の甲」構造を眼でとらえることができたら、 どんなに素晴らしいことであろう。筆者らを含めて多数の電 子顕微鏡技術者は、こうした夢を見ながら装置の改良に取り 組んできた。 試料を透過した電子はシンチレータで検出され,光電子増倍 管を用いて映像信号に変換される。電子ビームの走査に同期 したブラウン管の輝度を映像信号で変調すると,ブラウン管 上に試料の透過像が得られる。像倍率は電子ビームが試料上 を走査する長さとブラウン管画面の長さとの比である。

1970年代に入って、電子顕微鏡の分解能は0.3nm という、 ほぼ原子の直径に相当する大きさにまで達したので¹⁾、この夢 はにわかに現実味を帯びるところとなった。実際に、国内、 国外ともに、多くの研究者が原子像観察の研究に手を着けてき た^{2)~5)}。しかし、従来の透過型電子顕微鏡(以下、TEMと略す) を用いている限り、なかなか、「これが原子像だ」といえる写 真は得られなかった⁶⁾。

これに対して、最近、シカゴ大学のクルー教授は電界放射 型の電子銃をもった透過型走査電子顕微鏡(以下、STEMと 略す)を開発して、ウラン、トリウムなどの原子を観察した と発表して注目された^{7),8)}。STEMは電子ビームを細く絞っ てテレビジョンのように走査しながら像を作る装置で、従来 のレンズで拡大する方式のTEMとは像を作る機構が全く違っ ている。この装置は像の観察ばかりではなく、走査方式の利 点である試料の特定部位の元素分析も同時にできるので、新 しい型の電子顕微鏡に発展する可能性を秘めている⁹⁾。このた め、筆者らはSTEMを実用化して応用分野を広げる目的から、 装置の試作を行なった。

この論文はSTEMに関する筆者らの研究のうち,特に,原 子像観察に関する部分を纒めたものである。この研究によっ て,原子像の観察にはSTEMのほうがTEMよりもはるかに 有利であることが明らかになった。

2 STEM

図2に試作装置の構成図を、図3に外観を示した。

この装置の特徴は、電子源として電界放射型の電子銃(以下、FEGと略す)を用いたことである。FEGは既に本誌¹⁰⁾ にも報告したように、日立製作所が他社に先駆けて実用化した高性能電子銃である。輝度は従来の熱電子放射型の電子銃に比較して1,000倍以上も高い¹¹⁾。このため、筆者らのSTEMでは後述するように0.3nmという高分解能が得られている。 その反面、FEGは安定な電子放射を得るために10⁻⁸Paの超高真空を必要とするので、装置には金属ガスケットによる真空シール、化学研磨による鏡体内壁の洗浄、3台のイオンポンプによる差働排気など、超高真空が得られるように多くの工夫がなされている。特に、電子銃の周囲にはイオンポンプが直接環状に配置され、排気効率が高められている¹⁰⁾。

2.2 映像信号検出

STEMでは図4に示すように、試料から発生する各種の電子やX線が映像信号として利用される。

まず,弾性散乱電子は,原子と衝突してエネルギーを失う ことなく大きな角度で散乱した電子である。検出器は同図の ようにドーナツ状をしており,広い範囲に散乱した電子をと らえる。

原子と衝突することなく試料を素通りした透過電子と,原 子をイオン化,あるいは励起してエネルギーの一部を失った 非弾性散乱電子は,ドーナツ状の検出器の中央孔を通り抜け て下方に設けられたエネルギー分析器により分離,検出され

77

2.1 原理と構造 図1にSTEMの原理を示した。まず,電子源から放射さ れた電子を細く絞って試料に当て,偏向コイルで走査する。 る。また,分析器で試料のプラズマ励起¹²⁾やX線の吸収端に 相当するスペクトル¹³⁾が描かれるので,試料の状態分析や元

* 日立製作所中央研究所 工学博士 ** 日立製作所中央研究所



図 I STEMの原理図 電子ビームを細く絞って試料を走 査する。試料を透過した電子を検 出して映像信号にし、像表示ブラ ウン管上に試料の透過像を描く。



で与えられている¹⁴⁾。また, doは走査ビーム電流(Io)との間 に次の関係がある。

2

図2 試作STEMの構成図 FE電子銃から放射された電子はレンズで 細く絞られ,試料上を走査する。試料を透過した電子は各種検出器で検出され, 映像信号になる。

透過電子を用いると,通常のTEM像に相当する像が得られる。弾性散乱電子像はTEMの暗視野像に相当する。原子像の観察には信号が微弱なため,この暗視野法が用いられる。 2.3 分解能

STEMの分解能は、ほぼ走査電子ビームの直径に等しい。 電子ビームの直径を d、電子源の縮小像(ガウス像)の直径を

ここでRは電子銃の輝度, α_0 はレンズの最適開口角である。 $\alpha_0 \ge d_s \ge 0$ 間には、よく知られた $d_s = 0.61\lambda/\alpha_0$ の関係がある。 S/N(信号対雑音比)の高い画像を得るために、ビーム電流 (I_0)はある値よりも大きい必要がある。

これらの条件から,分解能は図5に示すように電子銃の輝度に密接に関係している。高輝度なFEGの出現によって,初めて超高分解能(0.3nm)のSTEMが可能になった。

8 原子像観察の原理

3.1 原 理

原子像を観察するためには,注目する原子を固定する何ら かの支持体が必要である。一般に,カーボン蒸着膜のように 軽元素で構成された無構造に近い薄膜の上に固定される(図4



78

図3 試作したSTEM装置の外観 電子銃室の回りにイオンポンプが配置され、10⁻⁸Paの超高真空になっている。

透過型走査電子顕微鏡による原子像の観察 419



図 4 映像信号の種類 電子ビーム照射によって, 試料 (カーボン膜上 に重原子が載っている) から各種の映像信号が発生する。

で表わされる¹⁵⁾。ここでeは電子の電荷,βは原子核の電子雲による遮蔽効果を表わすパラメータである。

いま,電流が I_0 ,直径がdの電子ビームで試料原子を照射す る場合を考えると,光軸に対して θ の方向に弾性散乱した電 子の単位角度当たりの強度 $i_e(\theta)$ は

である。ここでnは直径dの電子ビームにより照射されている 原子の数である。図6にカーボン及びトリウム原子から散乱 された電子の角度分布を示した。カーボンについてはn=15の 場合を示してある。

実際に検出される信号電流は,上式をドーナツ状検出器の 角度範囲にわたって積分したものである。

3.3 原子像のコントラスト

具体的な例として、厚さ2nmのカーボン膜の上に1個の着目する原子(原子番号:Z)が載っている場合を考える。

いま,原子(Z)及びカーボン膜から得られる信号電流(弾性 散乱電子)をそれぞれ $I_e(Z)$, $I_e(C)$ とすると,原子(Z)像の コントラスト(γ)は $\gamma = \{I_e(Z) + I_e(C)\}/I_e(C)$ で定義づけ られる。図7に電子ビームの直径をパラメータとして,各種 原子に対するコントラストを示した。ビーム直径が大きくな るに従ってコントラストが低下し,原子番号の低い原子は見 えなくなる。Z=90程度の重い原子を観察するためにも,電子 ビームの直径は0.5nm以下であることが必要である。ビーム 直径が0.3nmになると,Z=50において $\gamma = 2$,90において $\gamma = 3$ となり,いずれもかなり明瞭に見えそうである。

参照)。しかし、微視的にはこれらの薄膜も多数の原子で構成 されているので、結局、原子像の観察は、いかにして目的と する原子を支持体の原子から区別して観察するか、という問 題になる。エネルギー分析器を用いて元素で分別する方法も 考えられるが、今のところ感度不足のために実現が困難であ る。最も感度の高い方法は弾性散乱電子の強度差を信号とし て使う方法(暗視野法)である。

3.2 散乱電子の強度

エネルギーEの電子が原子番号Zの原子に衝突する場合を 考える。電子が θ の角度で弾性散乱する確率(微分断面積) $d\sigma/d\Omega$ は、

4 原子像の観察結果

筆者らはトリウム原子(Z=90)の像を観察することを試み, 試料を次のようにして準備した。

まず, 硝酸トリウム($Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$)を蒸留水で $10^{-3}mol$ に希釈し, 厚さ2nmのカーボン膜を張った銅メッシュ上に滴 下し乾燥させる。一滴はほぼ直径3cmの範囲に広がる。一様 に分散するものと仮定すると, トリウム原子は1nmの間隔に 1個の割合で散らばったことになる。





79



図5 電子銃の輝度と電子ビーム直径の関係 電子銃の輝度が高い 図6 原子で散乱された電子の角度分布 トリウム原子は1個の場合, ほど、細い電子ビームを作ることができる。 カーボン原子は15個の場合を示している。

420 日立評論 VOL. 59 No. 5 (1977-5)





図 9 沃素(Z=90)の原子像 トリウムに比べてコントラストが低い。

図7 各種原子像のコントラスト パラメータは電子ビームの直径で ある。ビームが細いほど、原子像のコントラストは高くなる。

図8(a)(b)にこの試料を筆者らの装置で観察した写真を示す。 ブラウン管上で300万倍,走査線数1,000本,20秒間の走査時間 で撮影されている。

同図(b)中に、矢印で示された輝点が個々のトリウム原子像



を表わしている(トリウム原子は回りを窒素や酸素の原子で囲 まれているが、コントラストが低いので見えていない)。大き な白い斑点は、硝酸トリウム分子が凝集してできた塊である。 また、バックグラウンドの薄い明暗模様は、カーボン膜の厚 さが不均一なために生じたむらと考えられる。同図(a)は凝集 塊の写真であるが、硝酸トリウム分子が規則正しく配列して いる様子が示されている。トリウム原子間の距離は約0.4nm



図10 TEM で撮影されたカーボン蒸着膜 重原子を載せていないに もかかわらず,無数の輝点が見える。

である。

原子番号の小さい例として,沃素原子(Z=52)の観察を試 みた。図9にその一例を示す。コントラストはトリウム(Z=90) に比べてかなり低くなっている。

5 結果に対する検討(TEMとの比較)

以上の実験によって、STEMで重原子の観察が可能である ことが実証できた。この章では、同レベルの分解能をもちな がら従来のTEMで観察が困難であった理由について、両者 を比較しながら検討してみよう。

5.1 支持膜像のノイズ

図10に、支持膜であるカーボン蒸着膜をTEMで撮影した 写真を示す。膜には重原子を載せていないにもかかわらず、 一面に輝点が現われている。この輝点の強さは重原子の輝点 よりもむしろ強いぐらいで、この上に重原子を載せても両者 を区別することはほとんど不可能である。これに対して、 STEMの写真は図8、9に示したように支持膜は比較的、滑 らかで無構造に近いので、その上に重原子を載せた場合には、 その像(輝点)を区別して見分けることが容易である。 ノイズの原因は今のところはっきりしていないが、電子ビ ームの干渉によるものであるといわれている。光学的にみ て、STEMよりもTEMのほうがはるかにビームの干渉性

図 8 トリウム原子像(Z=90) 写真(a)は, 塊の内部を, (b)は個々の 原子像(矢印)を示す。(a)原子は塊の内部では規則正しく並んでいる。(b)個々 の原子は輝点となって見える。

80

透過型走査電子顕微鏡による原子像の観察 421



図II STEMとTEMにおける信号利用率の違い
 STEMでは大部分の散乱電子が結像に利用されるのに対して、TEMでは絞り穴を通過するわずかな電子しか利用されない。

が高い。また、TEMでは図11(b)に示すように、散乱電子の

参考文献

ごく一部分しか結像に参加していないこともノイズの原因に なっている。STEMでは同図(a)のように散乱電子の大部分を 映像信号として検出しているので、ノイズは平均化されて消 えるものと思われる。筆者らの実験において、検出器の受電 子面を小さくして散乱電子の利用率を制限すると、STEM像 にもTEM像のようにノイズが現われることから、このこと が証明された¹⁶⁾。

5.2 電子ビーム損傷

STEMと**TEM**では**図11**(a), (b)に示したように,映像信号 (散乱電子)の利用率が著しく異なる。

いま直径0.3nm, 電流 1×10^{-10} Aの電子ビームで 1 個のト リウム原子を照射する場合を考える。STEMの場合,検出器 の大きさを内径(θ_i)が20m rad,外径(θ_0)を200m rad,と仮 定すると,(5)式から映像信号電子流は 1.4×10^{-12} Aである。これ に対して,TEMの場合(図11(b)参照),電子流は 1.6×10^{-14} A である。両者の像質(S/N)を同じにするにはほぼ同量の信号 電子流を必要すするので,TEMのほうがSTEMの約100倍の ビーム照射を必要とする。つまり,TEMの場合には,試料 はSTEMに比較して100倍のビーム損傷を受けることになる。 原子のように小さい物を見ようとするとき,この効果は極め て大きい。

6 結 言

以上述べたように,筆者らは従来のTEMでは果たし得な かった夢の一部分を,STEMを用いて実現した。今後は更に 電子ビームを細く絞ることによって,より軽い原子までコン トラストよく観察できるようにしたい。分子構造が直視でき るようになり,像のコントラストから構成原子の元素同定が

- 1) 赤堀ほか:HU-12形高性能電子顕微鏡の諸特性,日立評論, 53,43(昭46-6)
- H.Hashimoto, et al: Images of Thorium Atoms in Transmission Electron Microscopy. Japan. J. appl. Phys., 10, 1115(1971)
- 3) H. Formanek, et al :Visualisation of Single Heavy Atoms with the Electron Microscope, Naturwissenschaften, 58, 339(1971)
- F. Thon, D. Willash: Imaging of Heavy Atoms in Darkfield Electron Microscopy using Hollow Cone Illumination. Optik, 36, 55(1972)
- 5) E. Prestridge, D. Yates : Imaging the Rhodium Atom with a Conventional High Resolution Electron Microscope. Nature, 234, 345(1971)
- 6) 上田良二:電子顕微鏡によって個々の原子を'見る'試み,日本物理学会誌,28,378(1973)
- 7) A.V. Crewe, et al : Single Atom Visibility. Microscopie Electronique (Grenoble Congress), 1, 485(1970)
- A.V. Crewe, et al : Visibility of Single Atoms. Science, 168, 1338(1970)
- 9) S. Nomura, et al : Analyzed Volume and Element Quantity Required for Small Area X-Ray Microanalysis. Scanning Electron Microscopy/1975, 103, (1975)
- 10) 斉藤ほか:日立HFS-2形電界放射形超高分解能走査顕微鏡, 日立評論, 56, 55(昭49-3)
- T. Komoda, S. Saito: Experimental Resolution Limit in the Secondary Electron Mode for a Field Emission Source Scanning Electron Microscope. Scanning Electron Microscopy/1972, 129(1972)
- 12) H. Watanabe : J. Phys. Soc. Japan, 11, 112(1956)
- M. Isaacson : Interaction of 25 keV Electrons with the Nucleic Acid Bases, Adenine, Thymine, and Uracil.

出きるようになれば、科学の広い領域にわたってその効果は
極めて大きいであろう。
これを実現するためには、5.の末尾で触れたように、ビー
ム損傷の問題を無視することはできない。おそらくこのビー
ム損傷の問題は、我々電子顕微鏡技術者が、今後避けて通る
ことのできない最大の難問になるものと考えられる。

- II. J. Chem. Phys., 56, 1813(1972)
- 14) O. Scherzer: The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope. J. Appl. Phys., 20, 20(1949)
 15) G. Wentzel: Z. Phys., 40, 590(1927)
- 16) 戸所ほか: STEMによる原子像観察, 電顕学会講演予稿
 (名古屋), 74 (1976)

81