

Title	新しい電子顕微鏡開発に関する工学的研究
Author(s)	木村, 吉秀
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3104984">https://doi.org/10.11501/3104984</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 新しい電子顕微鏡開発に関する工学的研究

1995

木村 吉秀

# 新しい電子顕微鏡開発に関する工学的研究

1995

木村 吉秀

## 目次

第1章 序論	1
1-1 電子顕微鏡の現状と限界	1
1-2 新しい電子顕微鏡(その1) - 能動型画像処理電子顕微鏡	2
1-3 新しい電子顕微鏡(その2) - コインシデンス電子顕微鏡	4
第2章 新しい電子顕微鏡の開発(I)	8
2-1 透過型電子顕微鏡	8
2-2 能動型画像処理のための高圧変調方式の開発	12
2-3 高輝度熱電界放出型電子銃	22
2-4 結言	29
第3章 新しい電子顕微鏡の開発(II)	31
3-1 コインシデンス電子顕微鏡の原理	31
3-2 バックグラウンド信号強度	36
3-3 X線検出器	42
3-4 電子位置検出器	44
3-5 コインシデンス計測回路の設計	45
3-6 結言	46
第4章 試作コインシデンス電子顕微鏡	47
4-1 X線検出系の試作	47
4-2 透過電子検出系の試作	55
4-3 コインシデンス計測系	62
4-4 結言	68
第5章 コインシデンス電子顕微鏡像	69
5-1 銀薄膜の投影像の観察(I)	69
5-2 銀薄膜の投影像の観察(II)	79
5-3 考察	83
5-4 結言	87
総括	88
参考文献	90
謝辞	92
発表論文リスト	93



## 第1章 序論

### 1-1 電子顕微鏡の現状と限界

Abbe[1] が光学顕微鏡の1873年に分解能を論じたとき、それには極限の値があり、この値を越えるためには光とガラスレンズの組み合わせ以外の方法を用いなければならないことを結論した。その65年後の1938年になって、ようやくドイツの工科大学の Knoll、Borris、Ruska らのグループの研究[2][3]と Siemens 社の協力により、初めて電子線と磁界レンズの組み合わせによる電子顕微鏡が出現した。その一年後の1939年に瀬藤象二東大教授の主宰する日本学術振興会第37小委員会（電子顕微鏡委員会）が発足していることは特筆すべきであり、我が国における電子顕微鏡の発展に果たしたこの委員会の役割は、産学協同研究の模範としてしばしば取り上げられている。[4]

発明後半世紀を経た現在、電子顕微鏡は原子レベルの分解能を有し、最高性能のものは0.1 nmの分解能に近づきつつある。しかしながら、電子顕微鏡の機能について見ると、半世紀前の電子顕微鏡と比べて何ら本質的な発展はみられていない状況である。電子顕微鏡に最も大きな期待をかけていた生物医学の分野において、現在の汎用電子顕微鏡（分解能0.18 nm、加速電圧200 kV）を生物試料を観察するために使用する条件は、加速電圧100 kV以下にした分解能が一桁低い条件である。この性能は、1956年に市販された万能型電子顕微鏡 Elmiskop I をもってしても十分にその任に耐えるものである。

電子顕微鏡にのみ、その責めを負わせるのは酷かも知れない。光学顕微鏡の場合も現状は同じである。今から1世紀以上前の1873年に、Erst Abbe は回折格子を標本に用いた実験によって光学顕微鏡の結像理論を確立し、同時にツァイス社の当時の新しいガラスであったバリウムクラウンガラスと蛍石を使って、色収差の少ない対物レンズ、いわゆるアポクロマートを完成させ（1884年）、液浸法の実用化と共に光学顕微鏡の分解能を大幅に向上させることに成功していた。「現代の光学顕微鏡で見えるものは、Abbeにも見えた筈だと言っても誇張ではない[5]」と言われるゆえんである。しかしながら光学顕微鏡においては、特に生物試料観察にとって画期的な技術が開発されたことを見逃せない。1935年に Zernike によって発明され、1941年にツァイス社で実用化された位相差顕微鏡である。この位相差顕微鏡が生物医学の分野に果たした貢献については述べるまでもない。

残念ながら電子顕微鏡においては、Zernike の位相差法に対応する技術は開発されなかったため、その出現以来営々として試料を薄くし、光学顕微鏡における Abbe と同等の操作である焦点位置を調整して観察することにより、位相像を観察するという手法が広く使われてきた。焦点位置をずらして観察することは、物点から像点にいたる光路長が、光線あるいは電子線がレンズに入射する角度、つまり0次の透過光と1次の回折光とで異なって変化することとなり、試料によって生じた位相差 $\pi/2$ を打ち消し、位相像が現われてきて観察できることになる。これは Abbe が回折格子を観察して光学系の焦点位置を変えるだけで振幅格子を見えなくし、逆に位相格子を可視化した手法に他ならない。しかし、この手法では空間周波数が変わると $\pi/2$ を打ち消すような焦点外れ位置が変わるため、複雑な構造の位相物体を一様な感度で可視化することは極めて困難である。通常の電子顕微鏡観察において焦点を少しづつづらしながら像を観察し（Through focussing）、それに対応する位相像を像形成理論により計算して逐一比較することにより、辛うじて原子レベルの像観察を行っているのが現状である。

あえて Zernike の位相差法に対比出来る技術を電子顕微鏡の分野で挙げるとするならば、それは超薄切片法ということになるかも知れない。これはダイヤモンドの鋭利なエッジを用いて生物試料から振幅強度変化をほとんど持たないほど薄い超薄膜切片（～10nmオーダーの厚さ）を切りとり電子顕微鏡で観察するという手法である。しかし、これは試料作製法により、事態の打開をはかったもので電子顕微鏡自体に改良がもたらされたものではない。

電子顕微鏡のもう一つの重要な手法である組成分析法について述べる。電子顕微鏡の有用性はその空間分解能にあることは言うまでもない。低分解能で観察されていると先にのべた生物試料観察の場合でも光学顕微鏡に比べると3桁高い分解能で観察する事ができている。しかし高い空間分解能の他に試料の組成分析ができることは電子顕微鏡の重要な機能である。高分解能観察の影になってしばしば見落とされてはいるが、試料中の元素の同定がナノメートルオーダーの空間分解能で実現しているという点は非常に重要なことである。特に、無機物、半導体、金属試料における界面の結合状態を調べる上で欠くことの出来ない手法となっている。

しかしながらここでも生物医学の分野への分析電子顕微鏡の対応は不十分である。それは電子線照射による生体などの試料に対する照射損傷の問題である。分析を行う場合、その検出限界は信号・雑音比（S/N比）によって定められてしまい、十分な信号量を確保するためには、入射電子線の強度を上げる必要がある。このことは必然的に試料損傷をもたらし、細く絞った電子線で試料面を走査しながら照射領域内にある試料部分の元素分析を行う分析電子顕微鏡では、生物試料に対し分析をしているのか、試料をつぶしている（Burning）のかわからない状況が珍しくない。折角の分析機能もここで又もや宝の持ち腐れ同然の脾肉の嘆をかこっているのである。

このままでは生物医学の分野において聞かれる、電子顕微鏡はその出現当時と比べてこの半世紀の間、何ら新しい性能向上も新たな局面の打開もみられなかったという嘆きをこの後も耳にしなければならない。

## 1-2 新しい電子顕微鏡（その1）－能動型画像処理電子顕微鏡

ここでは生田によって発明された能動型画像処理法の電子顕微鏡への応用について述べ、それが従来の電子顕微鏡に対して、どのような”新しい”概念をもたらしたかを説明したい。今から10年程前に、生田は能動型画像処理と名付けた新しい画像処理法を導入する事を提案した[6]。図1-1に従来の画像処理法（a）と能動型画像処理法（b）との概念図を示し対比している[7]。この能動型画像処理法の独創的なところは次の点にある。従来の方式（a）では、画像の検出（収集）過程に対し、画像記憶部および演算の過程が基本的に分離独立している。この概略図には、デジタル処理を想定して描かれているが、純光学的な処理を行ったとしてもこの分離独立している事には変わりがない。すなわち、写真フィルムへの露光過程が画像の検出過程に対応し、現像されたフィルムが画像記憶部に相当する。さらにこのフィルムを処理光学系内に入れることは先の画像演算処理過程を実行することに対応する。

劣化画像の線形修復処理においては実空間における正負両極性をもった荷重付けを必要とする。光学画像処理の分野においては、インコヒーレントあるいはコヒーレント光学処理系におけるこのような両極性荷重付けの方法が報告されているが、いずれも限定された利用しか報告されていないのが現状である[8-11]。またデジタル演算処理を用いたとしても、画像検出部の汚れ、欠陥、感度むら、あるいは誘導雑音の混入といった固定雑音が処理入力画像に含まれ

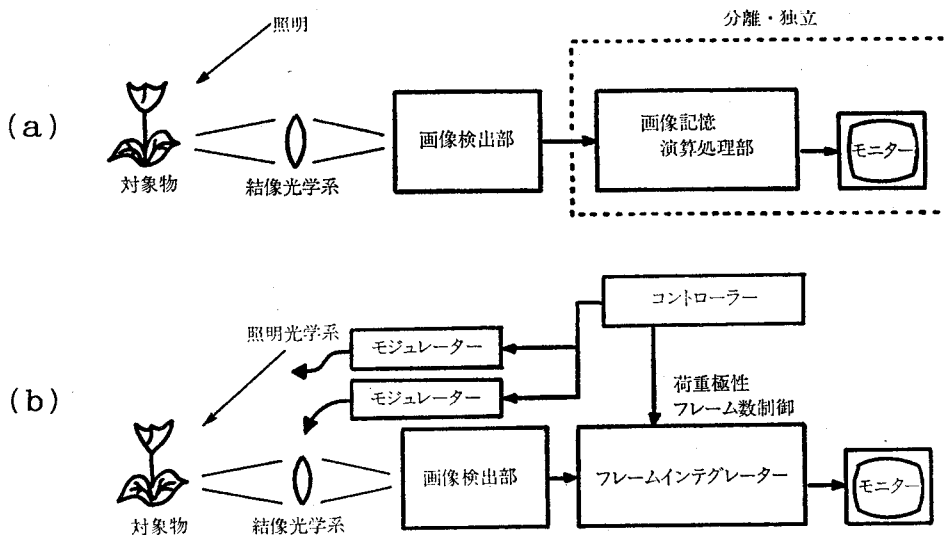


図1-1 従来型画像処理方式の基本ブロック図 (a) と  
能動型画像処理方式の基本ブロック図 (b)

る場合、高度な劣化修復処理を行うほどこれらの固定雑音に対象物にも画像検出部にもない無意味な情報として強調されることは原理的に避けられない。これに対し、(b)に示されている能動型画像処理法は、光学結像系、照明結像系あるいは対象物自体に何らかの能動的変調を加え、画像検出系では能動的変調によりなんらかの変化が生じた画像をこの変調に同期した正負両極性の荷重を掛けてフレームインテグレータにより画像積算する方法である。この方式では先に述べたような固定雑音は単にその画素に影響が残るだけとなり画像検出部の情報としては残るが、元々存在しない無意味な情報を与えるようなことはない。また高速に能動的変調が加えられるならば、個々の検出画像を抽出することなく実時間で画像処理をほどこされた一枚の修復画像が得られることになる。一様な重みで単に焦点位置を一様変化させて積算した後に、高域強調フィルターをかけ焦点深度を上げた例なども報告されてはいる[12]。しかしこの様な方法とはことなり、単純な積算処理のみにより最終目的画像を得ることができるよう荷重を積極的に変化させ、変調を加える方式であるため、生田は能動型画像処理法と名付けた。

生田は1985年にこの方法を光学顕微鏡に応用して、(1)球面収差を付けた対物レンズの収差を完全に除去できること、(2)位相像、振幅像を分離して取り出すことができることを示した[6]。残念なことにこの成果は光学顕微鏡で実験が行われ、光学の分野で報告されたために全くといっていい程注目されることがなかった。単なる従来の画像処理法の一つとしてしか見られなかったが、この状況は現在でも変わっていないように思われる。これは光学顕微鏡においては球面収差係数が負となる凹レンズとの組み合わせにより対物レンズの球面収差はほぼ完全に除去されていることと、位相像についてはZernikeの位相差板を用いることで容易に観察できるという事情もあったのかも知れない。もっとも、自国で生まれた独創的な研究に対して冷淡なのは何も光学画像処理の分野に限ったことではなく、あえて言挙げするほどのことでもないのかも知れない。

しかし電子顕微鏡の分野では様相は一変する。先ず電子顕微鏡の分解能限界をもたらしてい

るのは対物レンズの球面収差であるが、周知のように電子レンズは凸レンズしか存在せず、このレンズの球面収差係数は常に正のものしか実用になっていない。球面収差係数が負のレンズも研究されているが、実用段階とはほど遠い状況である。従って、レンズの組み合わせにより球面収差を除去することが不可能である。また位相像抽出は容易ではないことはすでに前節で述べたとおりである。さらに能動的変調を加えることは電子顕微鏡の各部分に電気的な変調を加えることで実現でき、しかも高速化は電子回路構成上の問題となり解決する事が可能である。「生田による能動型画像処理法はまさに電子顕微鏡の為に生まれたものである」と志水研究室が興奮したのは1985年の暮れであった。翌1986年4月には大阪電通大生田研究室と志水研究室の共同研究が始まり、その成果の第1報が1988年春期応用物理学会[12]に報告された。以下に、能動型画像処理電子顕微鏡がもたらした新しい電子顕微鏡としてのコンセプトをまとめておく。その後の共同研究の進展については谷口の学位論文に詳しく述べられている[13]。

従来の電子顕微鏡においては焦点を少しずつ外していきながらその都度、電子顕微鏡写真を撮るといふ、いわゆる through-focus imaging 法が広く用いられてきた。これは前節でも述べたように複雑な位相像について出来るだけ多くの情報を収集することと像形成理論より得られる理論計算像との対比によって想定されている二次元ポテンシャル場の知見が正しいかどうかを確認するためである。これに対して能動型画像処理電子顕微鏡法ではそれぞれの焦点外れ量に対応する重みを像に掛けてイメージインテグレータを用いて積算することで最終的な一枚の画像を得る。能動型画像処理が適切に行われれば、この画像は球面収差が除去された修復像そのものに他ならない。即ち、

- (1) 電子顕微鏡の発明以来の夢であった無球面収差観察が実現する。
- (2) 手法としては従来の through-focus imaging 手法に逐次重みを掛けて積算する操作だけで修復画像が得られることになり実時間画像処理が実現する。
- (3) 重み関数の選び方によって修復画像として位相像と振幅像を分離して抽出することが出来る。

技術面からみれば、例えば through-focus imaging に対するコントラスト計算を実際に行うのは容易ではない。先ず試料の厚さの0.1nmオーダーでの正確な知見が必要であることと、焦点外れ量についても正確な知見が必要であるが、いずれも試料ごとに異なった値をとるため正確に決めるのは容易ではない。さらに、複雑な像コントラスト計算を行う必要があり、電子顕微鏡による高分解能観察が極一部の専門家に限られ、広い分野のニーズに応えることなく現在に至っている主な原因がここにある。

これに対して能動型画像処理電子顕微鏡は単純明快である。先ず厚さについての知見は不必要であり、焦点位置についてはその変調量を正確に押さえておく必要があるがこれは装置固有の値であるため一度求めておけばよい。さらに、何ら像コントラストを計算することなく得られた一枚の修復画像が求める観察像となる。これが新しい電子顕微鏡と呼ぶ所以である。

### 1-3 新しい電子顕微鏡(その2) - コインシデンス電子顕微鏡

電子顕微鏡に付与された分析機能の向上は目覚ましいものがある[14]。現在Si半導体検出器による電子線励起による特性X線の検出は軽元素のB元素までの領域をカバーするに至ってい

る。又、透過電子線のエネルギー分析 (Energy Loss Spectroscopy - ELS)による元素分析もその適用範囲はおもに軽元素に止まってはいるものの並列検出器の利用などによって大幅に検出感度を向上させると共に結合状態などの状態分析が可能になりつつある[15]。何よりも注目されるのはその空間分解能である。現在電界放射型電子銃を搭載した分析電子顕微鏡では、すでにサブナノメートルの空間分解能が実現されており、特に半導体、無機材料の界面物性研究にはこの高分解能分析電子顕微鏡が欠くべからざる手段として定着し始めている。

しかしながらこの分析電子顕微鏡も生物、医学分野においては全くといってよい程その力を発揮する事ができない。現在市販されている電子顕微鏡のほとんどには分析機能が付設されており、その大半が生物、医学の分野に納められている。しかしこれらの分析機能は使われることなく、さらには先に述べたように電子顕微鏡の本来の高分解能機能も発揮されることもないままに利用されているのが現状である。それは、現在の電子顕微鏡が単に個々の機能を追求するあまり、“何を観ようとするのか”という本来の目的を見失っており、単なる性能向上を目指しているからに他ならない。

生物試料はH、C、O、Nなどの構成元素でほぼ占められており、原子レベルの高分解能観察や分析は必要なく、生物、医学の分野で求められているのは、むしろ低分解能で高い位相コントラストの像観察であり、試料の電子線照射損傷を極力押さえた状況下での元素分析を行うことである。現在の分析電子顕微鏡は、この要請に対して原理的に答えることが出来ない。用いられる信号がX線であれ透過電子であれ元素分析を行うには十分な信号対雑音比 (S/N比)を確保する必要がある。そのためには高い入射電子線強度が要求され、この状況では観察中に生物試料は壊れていく (Burning) のは避けられない。それでは、生物試料に対する分析電子顕微鏡は実現不可能なのであろうか？

この問題に対する我々の一つの解がコインシデンス電子顕微鏡なのである。以下それについて述べる。

コインシデンス法というのは本来、雑音の中に埋もれている信号を抽出する手法として、特に宇宙線核物理の分野で発展してきた計測技術であり、S/Nは1よりはるかに小さい状況での信号検出に用いられている。このコインシデンス法はすでに電子顕微鏡にも取り入れ、試がなされてはいたのであるが[16,17]、これらの試みはすべてコインシデンススペクトロスコーピーとしてであった。透過電子とその電子によって励起された二次電子[18]、オージェ電子[19]あるいは特性X線[12]とのコインシデンス検出によって雑音の中に埋もれている信号を抽出しようというものであったが、細く絞られた入射電子線が試料面上を走査し、局在する元素の二次元分布を走査像として観察するという通常のアナライズ電子顕微鏡の方式に基づいていた。しかし、現在までのところこの様なコインシデンススペクトロスコーピーによる分析電子顕微鏡は実現していない。コインシデンス計測には高い時間分解能が必須条件であり、専用に設計されたシステムが必要である。既存の計測システムの単なる組合せではとうてい達成することが出来ず、今までに報告されている仕事は残念ながらこれを裏付けている。分析電子顕微鏡の構造と機能に対する十分な知識とそれに適合する高度な計測技術、特に高速電子回路設計製作技術が要求されるのである。

本研究で開発を目指したコインシデンス電子顕微鏡は次の2つの点で従来の分析電子顕微鏡と本質的に異なっている。

(1) 微小入射電子線 ( $\sim 10^{-15}$  A) を細く絞ることなく通常のアナライズ電子顕微鏡観察と同じように

試料を照射することにより試料の損傷を防ぐ。

(2) 従来のコインシデンススペクトロスコープと異なり、二次元位置検出器を採用する事により、特性X線を励起した透過電子のみをコインシデンス検出して特定元素の分布像を観測する。従って通常のコインシデンススペクトロスコープのような分光器が電子顕微鏡と検出器の間に介在しない。

生物試料観察にとって(1)はきわめて重要な意味をもつ。すなわち電子線照射損傷は生物試料に対して照射電流密度にある臨界値を持つといわれている。この臨界値以下の照射強度であれば長時間にわたって照射されても損傷は増強されることはない。宇宙から降り注ぐ放射線の中で我々人間は生きているのである。この臨界値は生体によっても異なり、その試料作製方法にも大きく依存する。又、生物試料観察に広く用いられている染色法が単にコントラストを上げるのみならず損傷が増強してゆくのを抑える役割も果たしているともいわれている。いづれにせよ、生体の放射線損傷は依然として medical physics の最重要課題の一つなのである。

(2)は分析電子顕微鏡として新たな局面をもたらすものである。ここでは、スペクトロスコープの制約から解放され、電子線を細く絞る必要がなく、又いわゆる Loss imaging (エネルギー損失透過電子による像形成)のように電子顕微鏡本体と検出器の間にスペクトルメーターが介在しない。すなわち通常電子顕微鏡と全く同じ条件下で、かつ通常分析電子顕微鏡の構成のままに二次元元素分布像が得られることになる。あえて新しい(分析)電子顕微鏡と呼ぶ所以である。

以上新しい電子顕微鏡の開発を目指した基本的な考え方について述べた。この目的を達成するための研究展開のプロチャートを図1-2に示した。

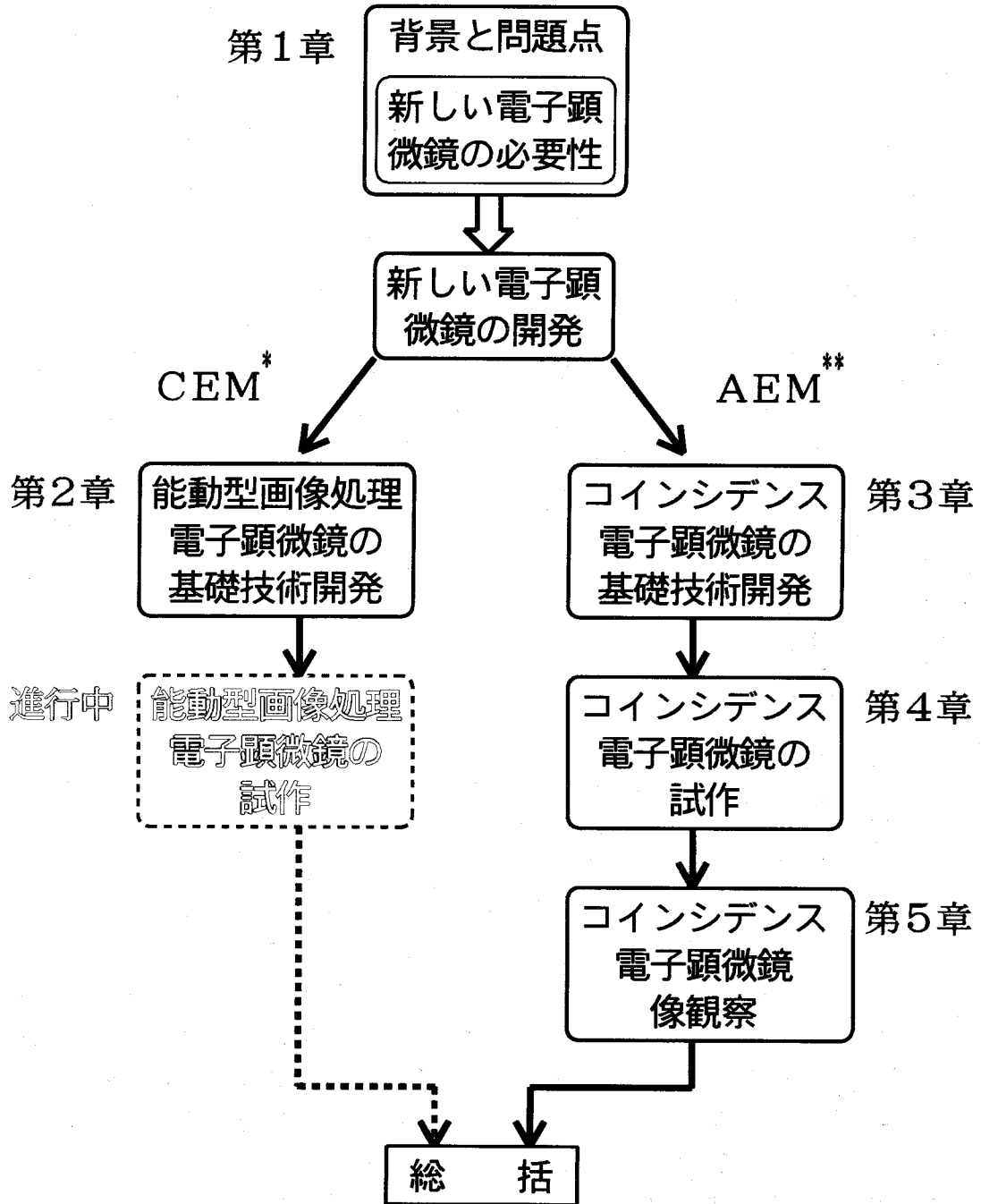
すなわち、本論文の第2章では、新しい電子顕微鏡として能動型画像処理電子顕微鏡を取り上げている。この能動型画像処理電子顕微鏡を実現するにあたってもっとも基本となる(1)高圧変調方式ならびに(2)高輝度電子銃の実用化のための引出し電圧固定法の開発について述べている。いづれも現在稼働中の電子顕微鏡の基本構成に何等の変更も改造も行うことなく容易に実現できる実用的な技術開発を目指したものである。

第3章では、新しい分析電子顕微鏡としてコインシデンス電子顕微鏡を提案しその実現に向けての研究について述べている。コインシデンス計測の基本を述べ、X線検出器、二次元位置検出器及びコインシデンス計測システムについて論じ、コインシデンス電源を実現するための設計について述べている。

第4章では、試作したコインシデンス電子顕微鏡について述べている。X線検出器として NaI(Tl) 大口径検出器の採用と電子顕微鏡への取り付け、透過電子の二次元位置検出システムの試作、さらにこれらを融合するコインシデンス計測回路とコンピュータインターフェースの試作について述べている。これらのコインシデンス計測システムの総合特性評価を行い、コインシデンス電子顕微鏡が技術的にも実現可能であることを確かめている。

第5章では、これらのコインシデンス計測システムを実際に電子顕微鏡(JEM120CX)上で動作させ、コインシデンス電子顕微鏡像観察結果を示している。汎用電子顕微鏡の構造による制約のため、ここで行われた実験はまだ本格的なコインシデンス電子顕微鏡観察とは呼べるものではなく予備実験の域を出ないが、得られた結果は試作したコインシデンス電子顕微鏡が若干の改良により十分目的にかなう Potentiality を有することを示唆している。

以上の検討結果を踏まえて最後に総括として研究成果を要約すると共に、今後の課題について述べている。本研究で開発を目指した新しい電子顕微鏡の今後の展開について提案を行い、本工学的研究がその将来への指針となる期待を述べて結んでいる。



\*CEM Conventional Electron Microscope  
\*\*AEM Analytical Electron Microscope

図1-2 研究展開のプロチャート

## 第2章 新しい電子顕微鏡の開発（I）能動型電子顕微鏡

### 序論

電子顕微鏡の電子銃は電子を放出する電子源とその電子を引き出す電極とで構成されている。これに高電圧を印加することにより、必要なエネルギーを持った電子線が得られる。一般に電子顕微鏡に用いられている電磁レンズは色収差が必ずあるため、できるだけエネルギーの揃った電子線が求められている。このため高圧電源回路は帰還回路とリップルフィルターで構成されている。この高圧電源はできるだけ安定な直流を発生することを目的としているため、高速な変調を加えられる構成にはなっていない。このため実時間で球面収差除去を行なうことができる能動型焦点位置変調画像処理法を用いるためには何らかの対策をする必要がある。

高圧を変調することにより能動型画像処理法を電子顕微鏡に適用するのであるが、この時電子のエネルギーが不揃いであれば正確な変調を加えることができない。また試料の表面構造を実空間で観察する手法に反射電子顕微鏡法があるが、この手法により試料表面の微小領域での表面ポテンシャル等の測定をするためにも高輝度な電子線が必要となる。この要求を満たすものとしてエネルギー広がりなきわめて小さな光源となる熱電界放射型電子銃が知られている。この熱電界放射電子銃を安定に動作させるためには温度により決まる最適電界条件を設定する必要がある。このため電子顕微鏡に引出し電極を新たに取り付けなければならず大幅な設計変更となるため、通常の電子顕微鏡に搭載することができない。これら二つの問題に対し研究を行なった

### 2-1 透過型電子顕微鏡

電子顕微鏡はできるだけ高い分解能で試料を観察したいという要求を満たすべく開発された。現在の電子顕微鏡は図2-1に示したような構成となっている。電子を放出する電子銃、試料を照射する様に電子を集めるコンデンサーレンズ、試料を透過した電子を拡大結像する対物レンズ、対物レンズによる拡大像を観察面上にさらに拡大投影する投影レンズで構成されている。

試料を照射するために電子銃より出た電子を収束させるコンデンサレンズや、試料を透過した電子を拡大投影する対物レンズ、投影レンズは現在では磁束による電磁レンズが用いられている。図2-2にその構成と原理を示した。電磁レンズは磁束を発生するコイルとその磁束を導く軟鉄、磁束を空間に形成させるポールピースで構成されている。コイルに直流を流すことにより発生する磁束は軟鉄を通りポールピースのギャップ部分で空間にしみ出す。この空間にしみ出した磁束により電子は円周方向に回転させられながら中心軸方向に力を受け収束する。中心軸上では電子の軌道は曲げられず、中心軸から離れるにしたがって強い収束方向への力を受けるためレンズとして動作する。100KVの電子を収束させる場合ポールピースにもよるが1000ATの磁束を発生させれば焦点距離3mm程度のレンズになる。この磁束強度は1000回巻きのコイルに1Aを流すことによって得られるがコイルを巻く導線の抵抗によって発熱するため水冷しながら動作させる。この抵抗による発熱を抑え、さらに強い磁束を発生するために超電導線を用いた超電導コイルと磁束閉じこめ用のマイスナー効果を用いた超電導材料による磁路を用いた電子顕微鏡も開発されている[21]。



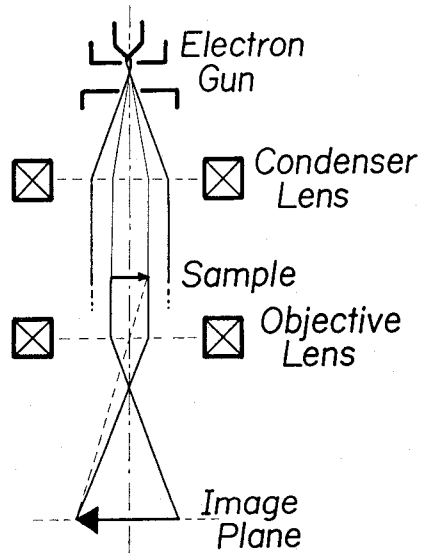


図2-1 透過型電子顕微鏡の構成

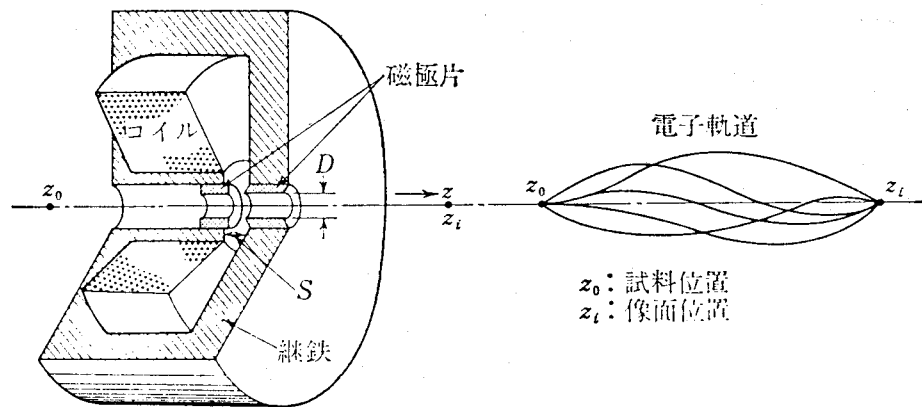


図2-2 電磁レンズの構造と電子軌道

レンズの強弱は電磁コイルに流す電流により調整できるがコイルのインダクタンスが数Hにもなるため速い変化をさせるためには非常に高い電圧が必要となり、電源装置の容量から制限を受け高速変調はできない。3 MeV電子顕微鏡では磁束を変化させると安定するまで数秒もかかる例が報告されている[22]。電子を収束させるために電界を用いる静電レンズの場合には高速で変調できるが、レンズとして動作するために必要な電圧が加速電圧と同等な電圧範囲となってしまうため電子顕微鏡においては現在使用されていない。

電磁レンズには中心軸から離れるにしたがってより強く電子を収束させてしまう特性、すなわち球面収差が存在する。この係数である球面収差係数は電磁レンズを用いる限り常に正であることが示され[23]、光学レンズのように球面収差係数が正のものと負のものを組み合わせて補正する事ができない。しかし、この球面収差の影響を除去する様々な方法が考案されている。多極子レンズ[24,25]、薄膜レンズ[26,27]や高周波レンズ[28]あるいは電子線ミラー[29]等を用いた方法が数多く研究されているが、透過型電子顕微鏡においては工作精度の問題で実用にはなっていない。一方球面収差の影響を受けた像からその元の位相情報を回復する方法も研究されている。フーリエ空間内での処理や[30]、電子線ホログラフィーからの位相コントラスト再生[31]などの方法で像の修復が試みられている。しかし以上に述べたような方法は現段階では実用にはなっていない。

この様に電磁レンズを用いる限り球面収差を除去することができないが、電子顕微鏡はその分解能の高さを生かして様々な分野で用いられている。電子顕微鏡で得られる像は観察像面における電子の強度分布である。電子の強度分布を与えるものとしては試料の電子に対する透過率による透過強度の変化と電子波の位相変化による干渉縞の生成とに分けることができる。この二つの要因に対し得られる情報を分け、前者は強度情報、後者は位相情報と呼ばれている。生体試料の観察等において用いられているのは主に強度情報で染色元素であるウランや鉛などの重元素原子による電子の非弾性散乱による透過率の低下が像形成に影響しており、強度情報の画像を観察している。一方原子レベルでの観察では試料構成原子の原子核によるクーロン場で表わされる原子散乱因子による弾性散乱が像形成に影響しており、位相情報を観察していることになる。高分解能電子顕微鏡ではこの位相情報を観察の対象とするため電子を波として考え、得られる像は様々な波の干渉の結果生じた位相コントラストであるのとらえる必要がある。この時、電子顕微鏡に用いられている電磁レンズはすべて球面収差が正であるためこの影響を考慮した解釈を行なわなければならない。

高分解能電子顕微鏡観察において得られる像は試料内部で弾性散乱した電子波が互いに干渉し合うことによって得られる像で通常位相像と呼ばれている。この位相像におけるコントラストの生成を考える。試料に弾性散乱を生じさせる点が等間隔 $d$ で並んでいる場合、入射平面電子波はこれら各散乱点で弾性散乱され互いに干渉し合う結果、 $\pm 1$ 次、 $\pm 2$ 次…の回折波を生じる。この場合試料上の散乱を生じる場所を点と考えているため高次の回折波が生じるが、この試料を空間的にフーリエ展開し、それぞれの空間周波数成分で議論を進めることができる。空間周波数 $d^{-1}$ の構造に対しては回折角 $\pm \theta$ の回折波が生じる。この $\theta$ は電子の波長を $\lambda$ とすると、 $d \sin \theta = \lambda$ となっている。この回折波は試料直下の対物レンズを通り像面上で透過波と二つの回折波との三波干渉を起こす。三波干渉で得られるコントラストは上下方向の観察位置つまりフォーカス位置の変化に従ってコントラストの反転が生じる。この反転する周期は電子の波長 $\lambda$ と空間周波数の逆数に比例しているため試料の実空間での細かい構造はフォーカス位

置によって敏感にコントラストが反転する。さらに電子顕微鏡においては電磁レンズの球面収差が影響しているため空間周波数に従って結像面がずれる。図2-3にこの様子を示した。各空間周波数におけるコントラストの変化をフォーカス変化量すなわちデフォーカス量に対して求めた結果である。 $\gamma$ は波面収差関数で、電子波の位相の波長に対する変化量を表わしておる。観察像面では透過波と±1次の干渉縞を記録するため、 $2 \sin(\gamma)$ が得られる像のコントラストを表わしている。この波面収差関数 $\gamma$ は、試料の空間周波数成分 $g$ とデフォーカス量 $\Delta f$ を変数とするレンズ固有の収差関数により得られる。図中で一点鎖線で表示した線は球面収差により各空間周波数でのジャストフォーカス位置を表わしている。空間周波数の高い像、すなわち回折角が大きくレンズへの入射角の大きな波は球面収差による影響で近軸光のフォーカス位置より試料側へ寄っていることがわかる。この様な状況で像を観察するため、電子顕微鏡で得られた像は試料の原子位置にそのまま対応するものではない。このため試料を微小膜に切り、その膜内はポテンシャルが一定として順次波動を求めて行くマルチスライス法[32]等の計算結果と突き合わせて解釈する必要があるが、複雑な計算を行わせるため一部の研究者しか利用していない。これらの球面収差による分解能の低下、像解釈の困難さ、および位相像の取り出しに対して生田の提案した能動型画像処理法を電子顕微鏡に適用する事とした。

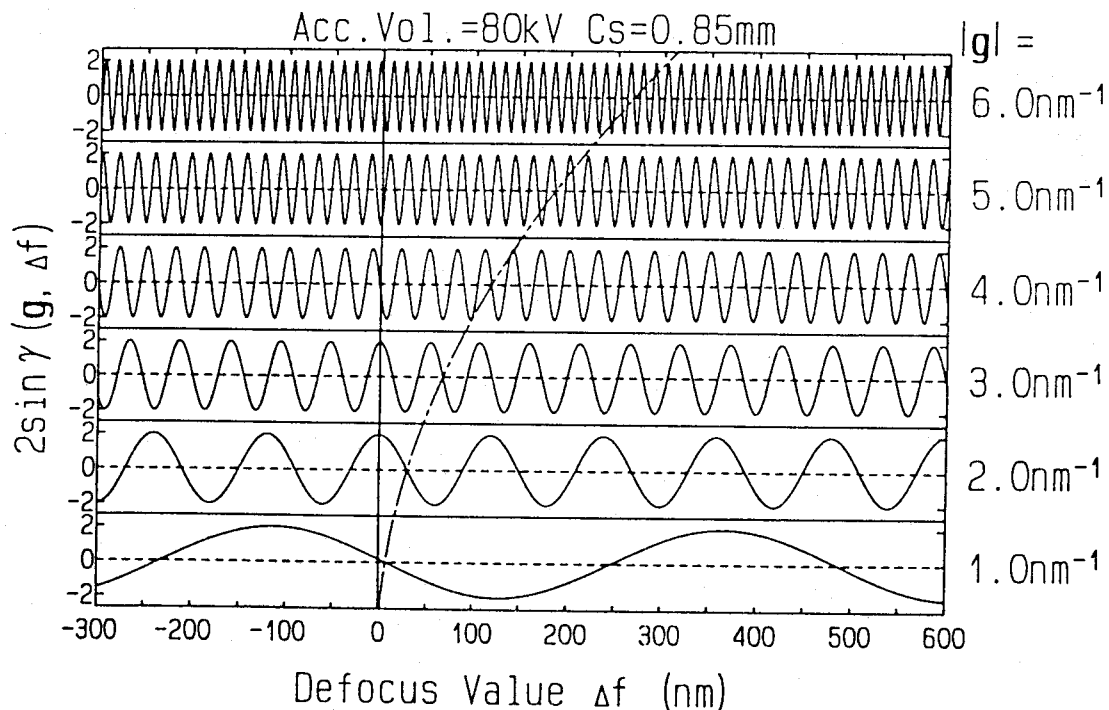


図2-3 デフォーカス量 $\Delta f$ と位相コントラスト伝達関数。加速電圧80kVの電子で球面収差係数0.85mmのレンズにより伝達される試料の位相コントラスト強度変化。 $\gamma$ は波面収差関数で試料の空間周波数 $g$ とデフォーカス量 $\Delta f$ により変化する電子波の位相変化量である。

## 2-2 能動型画像処理のための高圧変調方式の開発

電子顕微鏡の球面収差を除去する方法の一つに実時間で処理できる能動型焦点位置変調法による球面収差除去法がある[33,34]。これを実現するためには高速で加速電圧を変調する必要がある。しかし、電子顕微鏡はその構成が安定した静的な動作を行なうよう設計されているため、高速変調を行えるようにはなっていない。そこで、加速電圧発生電源に通常備え付けられている高圧の変動をモニターするチェック端子を用いてここより逆に変調することを考案した。このチェック端子を用いた変調を行い、焦点位置変調の可能性を調べた。

### 2-2-1 能動型焦点位置変調法による球面収差除去

通常の電子顕微鏡においては位相コントラスト伝達関数が球面収差の影響により原点シフトを行なうため、図2-3に示したような特性を持つ。通常の電子顕微鏡観察においてはコントラストの反転しない空間周波数ができるだけ多く取れるScherzerフォーカス[35]の条件で観察しており、この時の位相コントラスト伝達関数を図2-4に示した。位相コントラスト伝達関数はフォーカス位置により順次変化して行くが、これらのスルーフォーカスで得られた画像に各フォーカス位置に対応する重み掛けて全画像を積算すると図2-5に示したような伝達特性が得られる。この伝達特性は空間周波数によるコントラストの反転を生じていない無球面収差観察に対応する。電子顕微鏡では色収差、対物絞りによるカットオフ、振動等によりもともと情報を持っていない部分が高域側にあり、また低域特に空間周波数0のところでは位相情報によるコントラストは伝達されていないため両側とも0になるような伝達特性を考えた。このような伝達特性を得るために必要な重み関数は図2-6に示した形をしている。

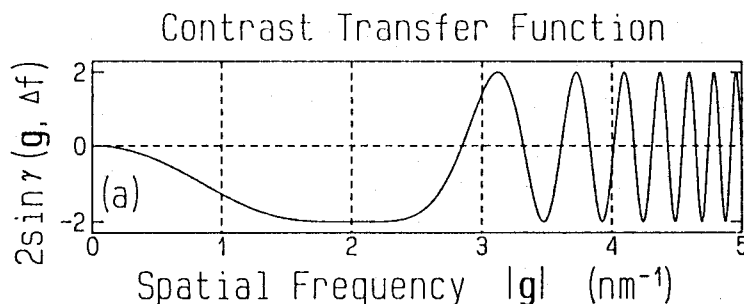


図2-4 Scherzer フォーカスにおける位相コントラスト伝達関数。 $\gamma$ は波面収差関数で、位相コントラストの極性が反転しない空間周波数範囲のできるだけ広いScherzerフォーカス条件における位相コントラスト伝達関数。 $g$ は試料の空間周波数を表わす。

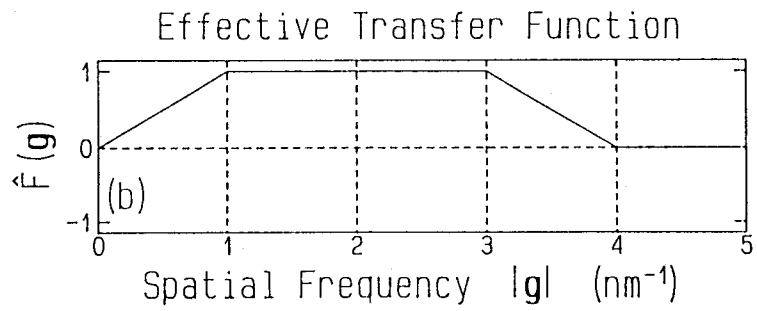


図2-5 能動型画像処理法により目的とする位相コントラスト伝達関数

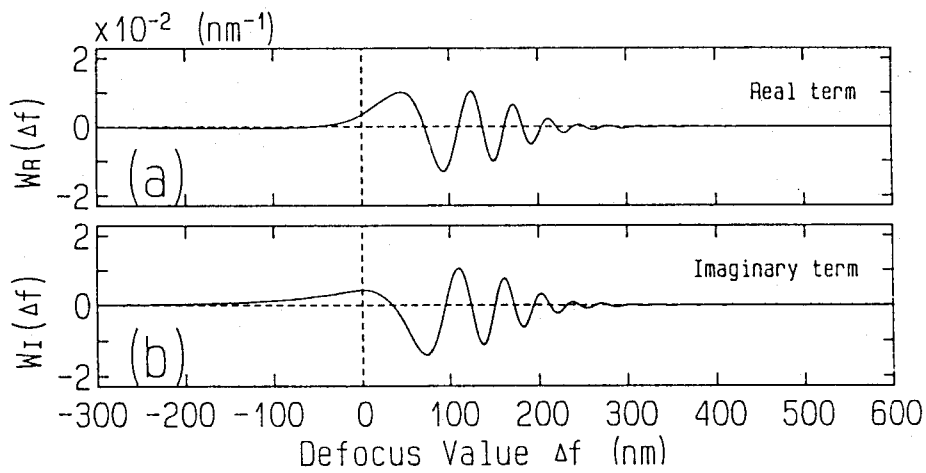


図2-6 焦点位置変調型画像処理における球面収差補正用重み関数。図2-2に示した位相コントラスト伝達関数を球面収差のない状態で得ることができる焦点位置変化量  $\Delta f$  による画像への重み関数  $WR(\Delta f)$ 。(a)は振幅成分用で、(b)は位相成分用の重み関数。

複数の画像にそれぞれ重みを掛け積算することにより画像処理を行なうこの方法では、定数ではあるが掛け算処理が入る。そこでこの掛け算処理の不必要な能動型画像処理法が生田により考案された[36]。この方法は画像を得た後かけ算をするのではなく積分作用のある撮像装置により画像を取り込み、その取り込み時間を変化させることにより定数を掛けたのと同様の結果を得るものである。すなわち重み関数 $W(\Delta f)$ の変数 $\Delta f$ を時間を変数とする関数 $\Delta f(t)$ に変換し、積分時の変数変換による係数を用いて重み関数を1あるいは-1にする方法である。1あるいは-1に分けるのは撮像装置がため込みしかできないことを考慮した結果である。重み関数の値が正の範囲のものと、負の範囲のものを分けてそれぞれ積算画像を得、最後にこの二組の画像を引算することにより最終結果が得られる。

電子顕微鏡における球面収差補正にこの手法を取り入れると、図2-7に示したように、(a)の焦点位置を変数とする重み関数 $W(\Delta f)$ を時間による変数変換を行い、(b)の重み関数 $W$ が正の値を取る範囲に対する正極性用の $\Delta f(t)$ と、(c)の $W$ が負の値を取る範囲に対する負極性用の $\Delta f(t)$ という時間による焦点位置変調関数が得られる。この二組の積算画像を引算することにより球面収差を補正した画像が得られる。

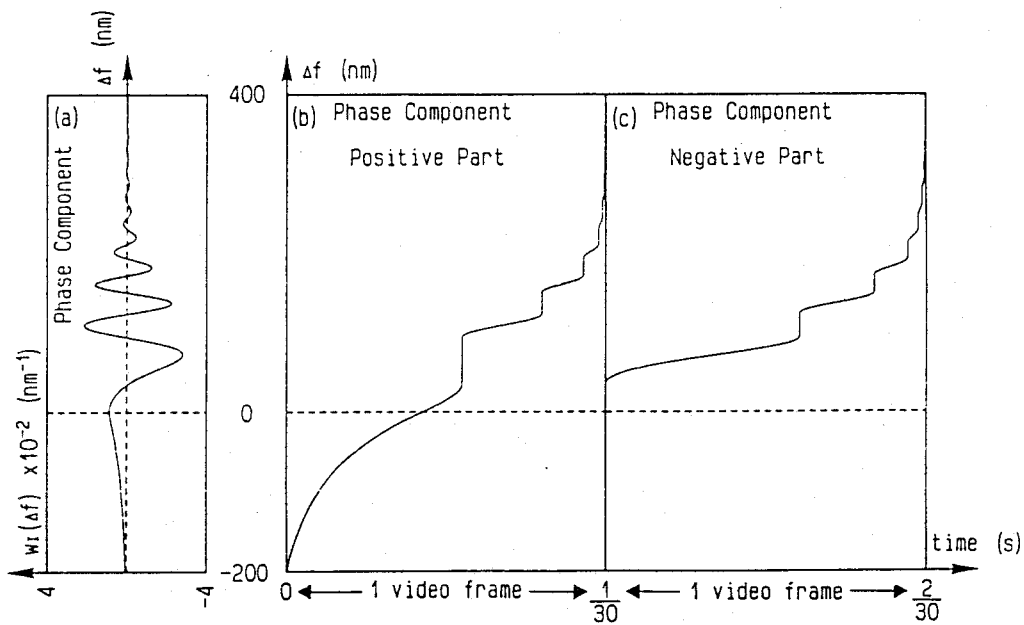


図2-7 実時間能動型画像処理における球面収差補正処理用の焦点位置変調関数。  
 (a) 図2-3(b)に示した位相成分用重み関数。画像に掛ける重みを滞在時間に変換し、積算処理により結果を得る。積算処理が足し算しかできないため焦点位置変調関数を、重み関数が正極性の時のもの(b)と負極性の時のもの(c)に分け、減算処理を後で施す。

## 2-2-2 焦点位置変調方法

能動型画像処理を用いればテレビレートではあるが、実時間で球面収差補正が行える。これを実現するためには、高速で焦点位置を変調する必要がある。電子顕微鏡において焦点位置を変化させるには、試料位置の変化、観察位置の変化、レンズ励磁強度の変化、加速電圧の変化により実行できる。球面収差除去を行なうためには試料位置に換算しておおよそ $1\mu\text{m}$ の範囲を変化させることができればよい。通常のテレビカメラを想定した場合、各極性側で1フレーム内に積算することができればよいが、画面内の始点と終点で積算開始時間がずれているため、2フレームの間変調を加えておき、後ろ側の1フレームを積算画像として取り込む必要がある。これを正負の極性側で行なうため、最終的には4フレームで1枚の画像が得られる。フレーム内では $\sim 256$ 段階程度の時間間隔で焦点位置変調が行う必要があり、これは時間にして1区間 $\sim 100\mu\text{s}$ になる。このため周波数特性としては、 $7\text{Hz}$ から $50\text{kHz}$ 程度の変調を加えることができればよい。

試料位置を変化させるためには試料を圧電素子等を用いた支持台の上におくことにより実現可能である。しかし、電子顕微鏡の試料は非常に薄い薄膜であるため、高速な位置変調を加えると試料の強度や場所によって様々な共鳴振動を発生し、正確な位置に変化させる事ができない。像観察位置を変化させる場合、試料上の焦点位置の変化に対して拡大倍率の2乗で像観察位置が変化する。電子顕微鏡での高分解能観察においては拡大倍率を10万倍以上として観察するため、試料上で $1\mu\text{m}$ 変化するのに相当する像観察位置の変化は $10\text{km}$ にもなってしまい現実的でない。

レンズ励磁強度を変化させるためには電磁レンズに流れる電流を変化させればよい。レンズ電流は通常 $\sim 1\text{A}$ 程度の電流を流しており焦点位置変動 $1\mu\text{m}$ に相当する電流変化は $0.1\text{mA}$ 程度となる。これを $50\text{kHz}$ で変調する場合、電磁コイルのインダクタンスを $5\text{H}$ とすると $\pm 150\text{V}$ を超える電圧を印加する必要がある。またヨーク材料に軟鉄を用いているためヒステリシスが大きい。このヒステリシスは非線形な応答であるため、補正を必要な周波数範囲全域で行なうことは困難である。さらに、高分解能観察を行なうために電子顕微鏡を調整する際には加速電圧の変動で像の移動が最小となる電圧軸と呼ばれる軸に合わせて用いるが、この軸はレンズ電流を変動させたときの像の移動を最小とする電流軸と一致する事は希である。すなわち電流を変化させて焦点位置を変調させる場合、像の移動を伴うためその補正を行なう必要がある。

加速電圧変調法は、電磁レンズの持つ色収差を用いて焦点位置を変化させる方法である。エネルギーの高い電子線は電磁レンズによる収束作用が弱まるため、結像面が対物レンズの反対側へ動く。観察像面を固定した場合、焦点面が対物レンズの反対側へ移動するため、アンダーフォーカスの像が得られることになる。エネルギーを低くした電子線はこの逆でオーバーフォーカス像を作る。この時 $100\text{kV}$ の加速電圧の場合、 $1\mu\text{m}$ の焦点位置変調を行なうにはおおよそ $100\text{V}$ の範囲で加速電圧を変調すればよい。高分解能観察を行なう場合、先に述べたように電圧軸が合うように電子顕微鏡を調整して観察するため、この加速電圧変調法による焦点位置変調法は像の移動を起こさない。また電子銃近辺の静電容量は合計しても $1000\text{pF}$ 程度の寄生容量しか持っておらず、 $50\text{kHz}$ で $\pm 100\text{V}$ の変調を加える場合でも $30\text{mA}$ 程度しか変調電流が流れない。また寄生容量等による変調周波数に対する特性は抵抗と容量によ

る線形な回路を解析すればよいため、容易に補正が加えられる。このため焦点位置変調法は加速電圧を変調する方式が最良である。

### 2-2-3 高速加速電圧変調法

加速電圧を発生している高圧電源は1-4で述べたようにできるだけ安定な直流電圧を発生することを目的として作成されている。図2-8にその代表的な回路構成を示した。高圧発生部分は発信器と昇圧トランス、コッククロフト-ワルトンの回路を用いたDC-DCコンバーターで構成されている。高圧は抵抗とコンデンサにより高い周波数成分を持つリップルを吸収されて高周波的に安定されている。低周波の変動は高抵抗の検出抵抗を経て基準電圧と比較され増幅される。増幅器の増幅率は低周波で $10^4$ 程度に設定されている。この増幅器は電源回路の構成で誤差増幅器と呼ばれており、この出力が発信器の出力を制御する形になっている。高圧が基準値に比べて出すぎている場合、誤差増幅器により検出され発信器出力を下げ、その結果基準値まで高圧が下がる用に動作する。

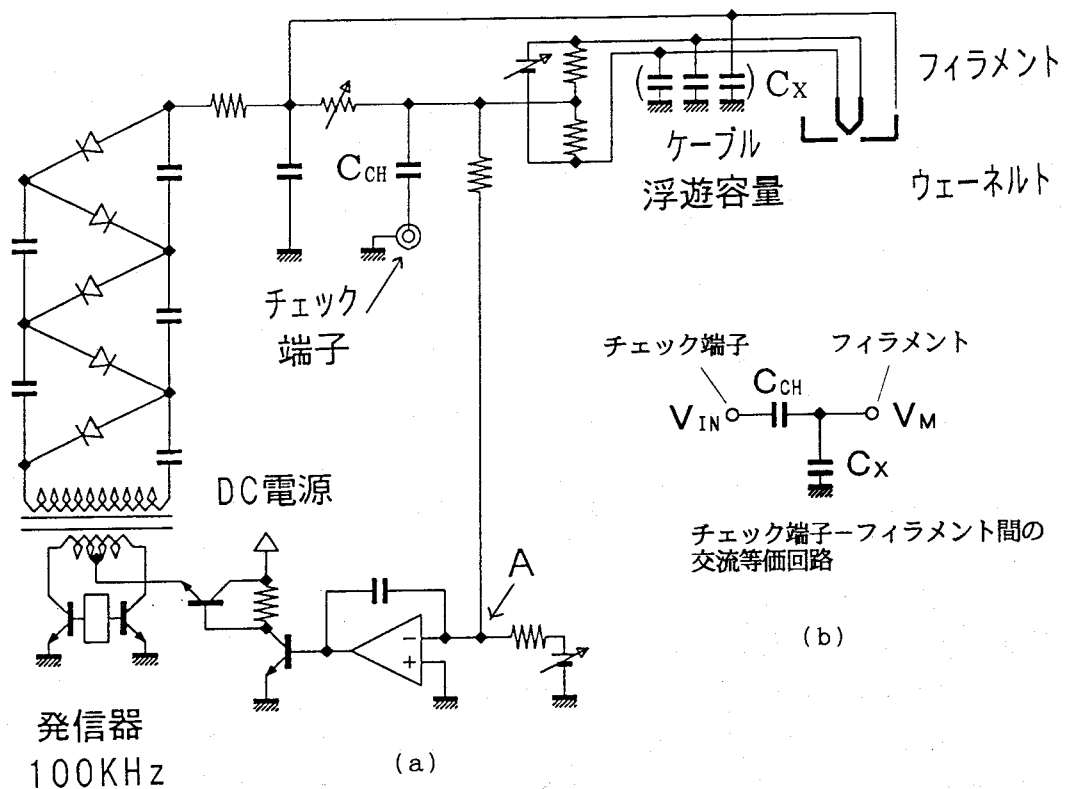


図2-8 電子顕微鏡の加速電圧発生回路と高圧変調信号入力点。(a) A点の誤差増幅器の加算入力点と、高圧モニター用のチェック端子とが変調信号を入力できる位置。(b) チェック端子よりフィラメントまでの等価回路。



この構成で得られる高電圧の安定度は誤差増幅器の増幅率と、DC-DCコンバーターの昇圧比及び出力インピーダンス、さらに基準電圧の安定度で決まる。このため誤差増幅器の増幅率は大きくとられている。このことは逆に発振しやすい状況になるため、誤差増幅器の反転入力と出力にコンデンサを入れることで増幅帯域を制限して低周波のみ安定させるようにしている。

この高圧発生回路は基本的にエネルギー伝送系の構成を取っているため、変調という信号の伝送には適していない。すなわち変調を加えたい場合には伝送するエネルギーそのものを変調する必要がある。これは図中の誤差増幅器の入力端子であるA点を変調する事となり、演算増幅器の加算点であるため仮想接地が成立しており抵抗を通して簡単に変調が加えられる。しかし電源の安定性を確保するため、きわめて大きな誤差増幅を行う必要があり、これにともなう発振を押さえるため増幅回路全体が低周波のみで動作するように設計されており、高速変調を加えることはできない。

もう一つの変調入力端子が図中のCH（チェック）端子である。電子顕微鏡の高圧電源にはその高電圧の状態をモニターするために、通常この高圧チェック端子が用意されている。この端子は電子銃の放電の様子を監視したり、DC-DC変換器用の発振コイルの対称性を調整するために用いられている。すなわちエネルギー伝送系に存在する信号伝達系である。この信号伝達系は高圧側よりの信号を低圧側へ伝送する役割をするが、構成されている素子は抵抗とコンデンサによるものであるため、逆方向の信号伝送を行うことができる。電子顕微鏡観察時にはこの端子は接地されていて高圧のリプルフィルターを形成している。この端子はコンデンサーを介して加速電圧に接続されているが、ここより変調信号を入力すれば加速電圧の変調が行える。このCH端子からみた高圧側への信号伝送回路は図2-8（b）に示すような等価回路と考えることができる。信号伝送路上に直列に入っている抵抗は数百Ωであるため、これを無視し、またウェネルトの自己バイアス用可変抵抗も数MΩ以上で使用するため、これも無視する。すると、CH端子に入力された変調信号 $V_{IN}$ は高圧までのコンデンサの容量 $C_{CH}$ とケーブル及び電子銃電極で現われる寄生容量 $C_X$ の比で減衰され電子銃のフィラメントの電位を変調する。この最終的な変調電圧 $V_M$ は

$$V_M = \frac{C_X}{C_{CH} + C_X} \times V_{IN} \quad (2-1)$$

のように表わされる。

#### 2-2-4 高速加速電圧変調法の検証

チェック端子よりの変調入力によって実際に加速電圧が変調できるかを確認するために実験を行なった。図2-9（a）に示したように、単結晶の薄膜試料に電子線を入射した場合、透過波と回折波が生じる。透過波と1次、-1次の回折波のみを考える。透過波と回折波との干渉は（b）に示したようになり、光軸に対して傾いた干渉縞を与える。一方1次と-1次の干渉は（c）に示したように、光軸に対して平行になる干渉縞を与える。ここで観察像面を光軸に沿って上下させた場合、つまり焦点位置を変化させた場合を考えると、（b）に示した干渉縞は焦点位置の移動に従って干渉縞が移動するため、積算すると縞のコントラストは消失する。一方（c）に示した回折波同士の干渉縞は移動しないため、コントラストが残る。すなわち、

焦点位置を一定範囲変えながら、重みをすべて1としたまま積算すると、透過波と回折波の干渉による基本周期の干渉縞は消失し、回折波同士の干渉による周期の短い干渉縞が残る。焦点位置の変調をチェック端子よりの加速電圧変調によりこの現象を実験した。

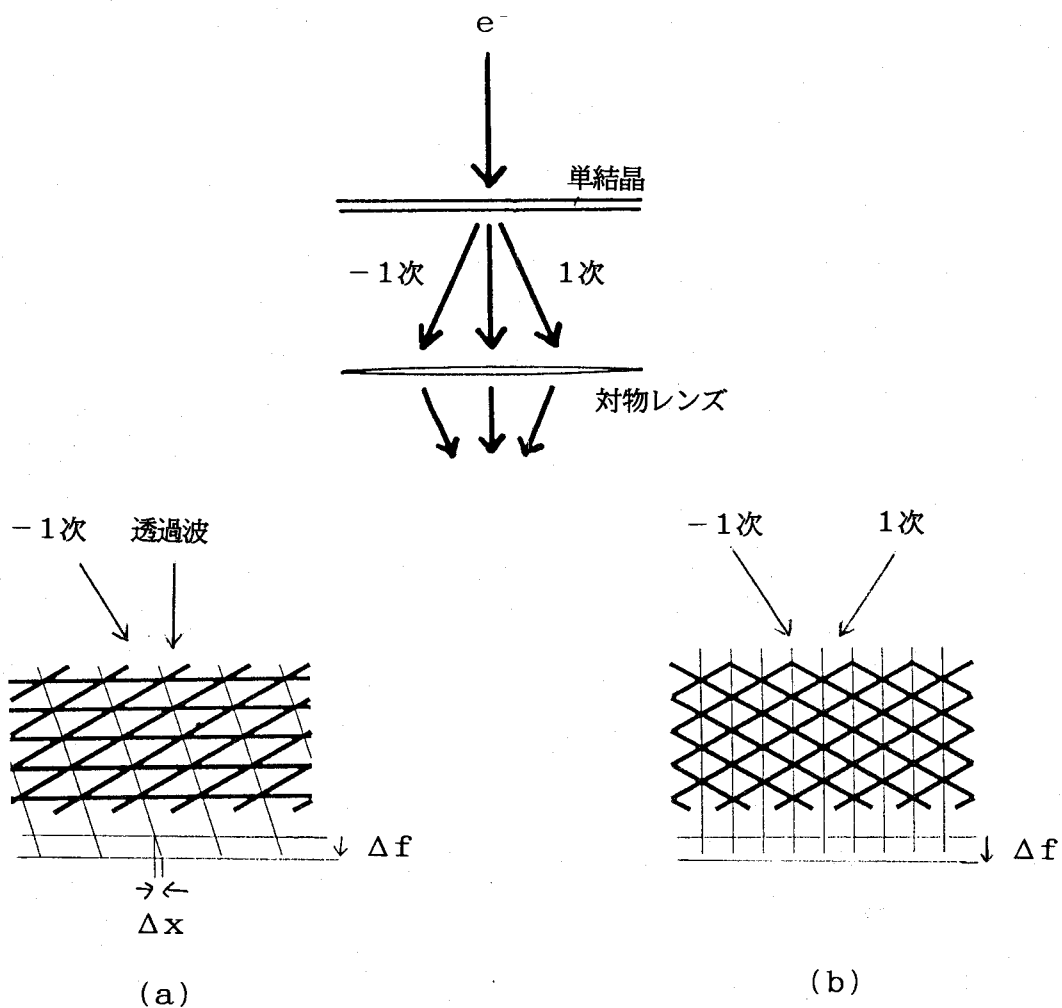


図2-9 高圧変調による高次干渉縞の抽出。単結晶試料により電子は $\pm 1$ 次方向に回折され像面で透過波と干渉縞を形成する。(a) 回折波と透過波の干渉縞は光軸より傾いて形成されるため、焦点位置変化量 $\Delta f$ に伴って横方向に移動する。(b) 回折波同士の干渉縞は光軸方向に形成されるため $\Delta f$ による移動はない。

実験は400kVまで印加できる高分解能電子顕微鏡JEM4000EXを用いた。400kVで加速する高圧電源の高圧チェック端子より±7Vの10kHz正弦波を印加した。試料には金の(110)単結晶薄膜を用いた。実験の結果を図2-10に示した。(a)は通常の高分解能観察で得られた像である。金の(111)面間隔に相当する0.235nmの格子縞が得られている。ここに加速電圧変調を加えた結果得られた像が(b)である。(b)では(110)面間隔による1次と-1次の回折波同士による干渉縞として、(220)に相当する干渉縞が得られた。また(100)による1次、-1次の回折波同士の干渉縞として(200)に相当する干渉縞が得られた。それぞれ得られた像をフーリエ変換したものを(c)及び(d)に示した。(c)では基本周期のスポットが見えているが、(d)では(111)と(111)の干渉による(220)のスポットが現われている。

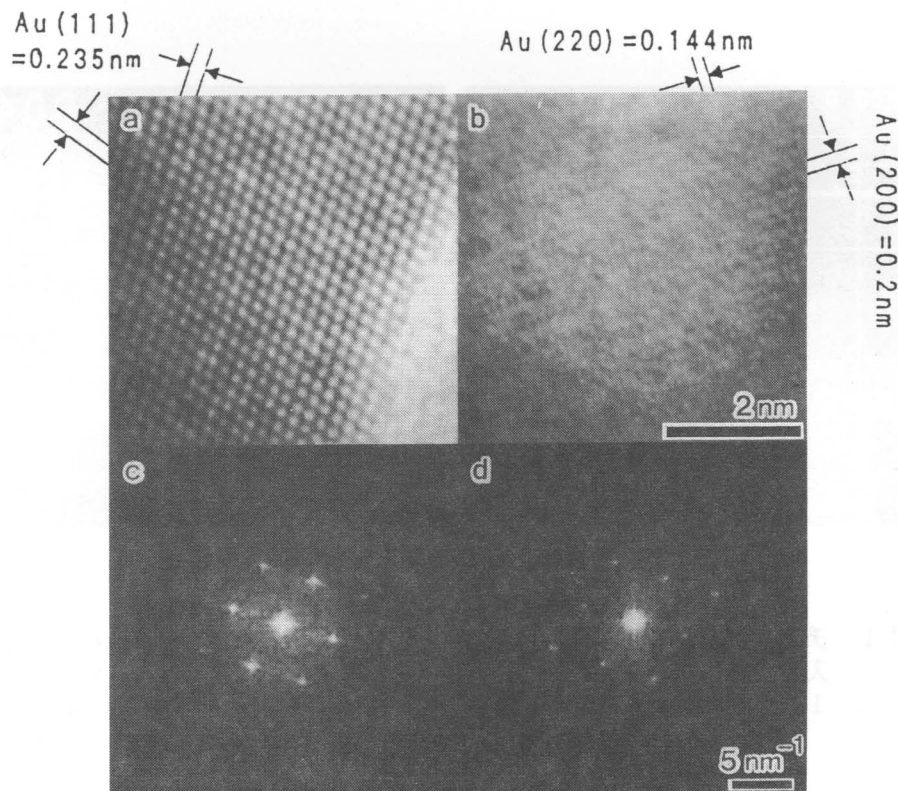


図2-10 高圧変調によるAu(220)の高次コントラスト増強。(a)通常の透過型電子顕微鏡像で(111)の格子間隔が見える。(b)高圧変調により基本周期が消失し、回折波同士の干渉縞である(220)、(200)の格子間隔が現われている。(c)(a)の像のフーリエ変換像で1次までのスポットしかない。(d)(b)の像のフーリエ変換像で2次のスポットが現われている。

以上より高圧チェック端子より加速電圧に変調を加えることにより高圧が変調され、焦点位置を変調することができた。実際に高圧チェック端子への変調電圧がフィラメント電圧をどの程度変調しているかをオシロスコープにより測定した。周波数50Hzの方形波変調入力に対するフィラメントの変調電圧を測定した結果を示した。図2-11(a)は高域に対するフィラメントの電圧波形で、入力振幅400mVに対して約180mVの出力が得られている。またステップの立ち上がりに対しておよそ時定数で3 $\mu$ sの立ち上がりを持った出力となっており高域をカットする積分特性を持った回路となっている。立ち上がり時定数よりカットオフ周波数は約50kHzとなり実時間能動型焦点位置変調画像処理による球面収差の条件を満たしている。一方低域に対するフィラメントの電圧は(b)に示したような波形となっている。これは時定数が約3msの減衰を示しており、低域をカットする微分特性を持った回路として応答している。このことは、周波数になおして約50Hzとなり、総合して50Hz~50kHzまでの周波数成分はおよそ0.45倍で応答することがわかった。

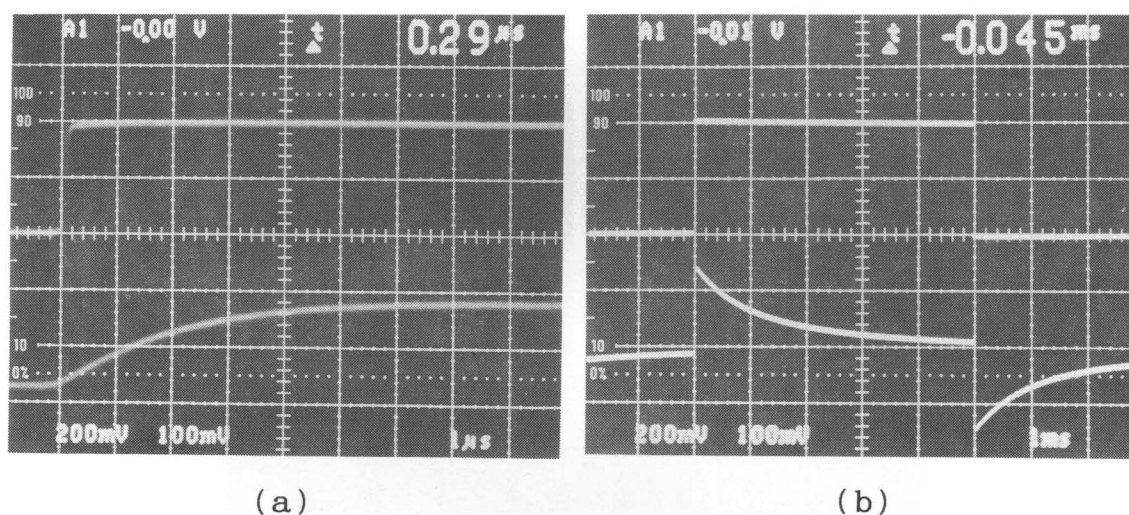


図2-11 チェック端子への方形波入力時のフィラメントでの応答。 $\pm 100$ mVの方形波入力に対しフィラメントで計測した応答波形。(a) 100mV/div, 1 $\mu$ s/divでの計測波形。(b) 100mV/div, 1ms/divでの計測波形。

チェック端子への変調電圧波形は図2-7に示したような正極性側及び負極性側の変調波形が1/30秒ごとに交互に入れ替わる波形であるが、この変調信号の高域に対する応答は十分持っているものの、低域に対する応答が悪いため実時間能動型焦点位置変調法に対応しきれていない。低域を補正するため、高圧電源回路の誤差増幅器の入力に変調を加えることを行ってもこちらの応答がDC~数Hzまでしか対応しないため、低域側でフィラメント電圧を変調できる周波数に欠落が生じる。このため図2-12に示したような高圧電源の上に変調電圧を生成する回路を乗せた新しい加速電圧発生電源が必要であることがわかった。現在設計を始めているが、高周波の変調はチェック端子より加え、低周波領域は高圧電源の誤差増幅回路より変調し、欠落した周波数成分を加速電圧上の変調電源より加えることにより正確な焦点位置変調

信号をフィラメントに印加することができるであろう。

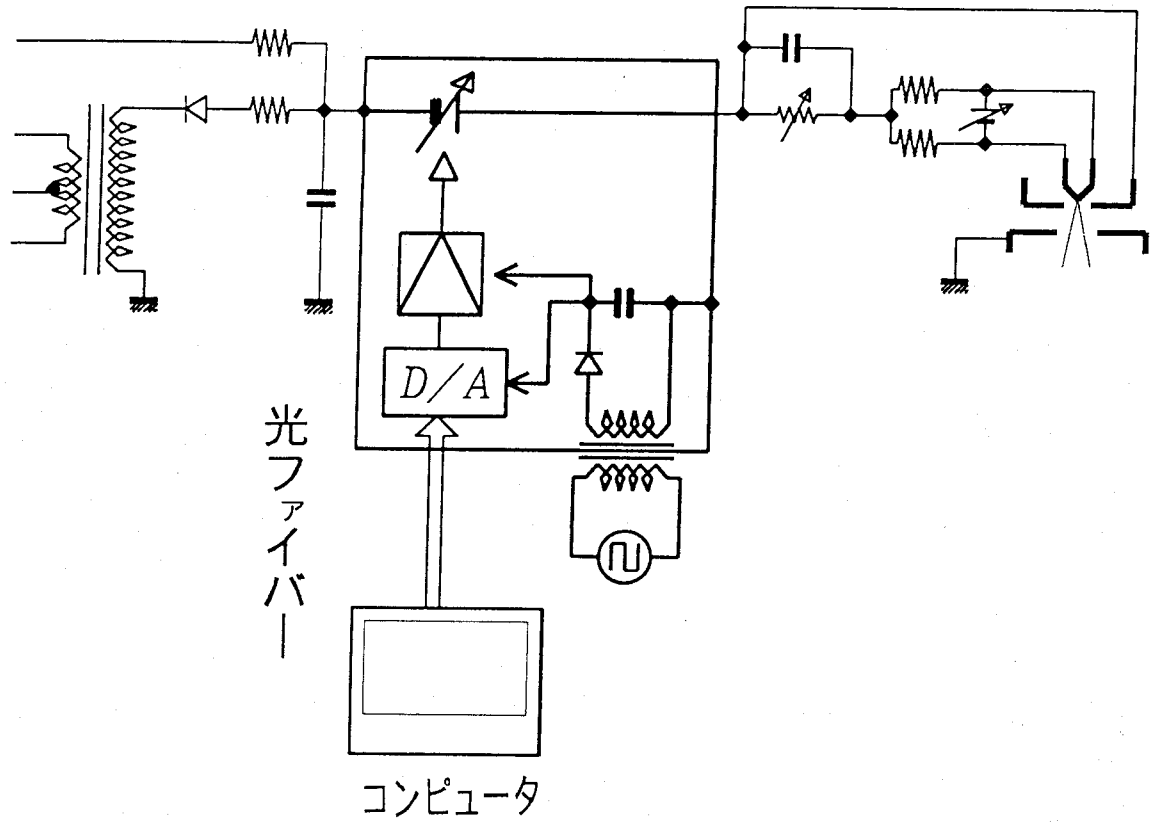


図2-12 広帯域高圧変調方式

## 2-3 高輝度熱電界放出型電子銃

電子顕微鏡の高い空間分解能を用いて様々な研究が行なわれているが、これらは原子が形成するクーロンポテンシャルを観察していることに相当する。これは通常原子散乱因子と呼ばれており、この配置状態による回折、透過、散乱を用いて像を得ていると言える。一方、表面物性を議論しなければならない様な問題、例えば触媒作用等では表面の仕事関数の場所による変化すなわち表面ポテンシャル等が重要な問題となる。電子はポテンシャルにより波長を変えるため、干渉を応用すればその縞間隔や縞移動量より定量的なポテンシャルが観測することができる。外村らは電子線バイプリズムを用いて磁気ポテンシャルを観察し、量子磁束やAB効果の検証などを行なった[37]。また小粥らと共に高温超伝導体の常伝導、超伝導状態間の転位における微小領域の電界測定をダイナミックに行なった[38,39]。この様に定量性を持つことができる電子線ホログラフィーを反射電子顕微鏡に適用すれば、試料表面のポテンシャルを観察することができる。そこで、電子線ホログラフィーに求められている輝度の高いエネルギー広がりの小さな  $Zr-O/W(100)$  チップを用いた熱電界放射型電子銃を反射電子顕微鏡に搭載する際に、安定した引出し電圧を印加できる方法を開発した。

### 2-3-1 電子銃

電子銃の目的は電子を狭い方向内に高い電流密度で電子を放出する事である。この性能は輝度という量で測られ、単位面積当り、単位立体角当りに流れる電流で表わされる。また電子顕微鏡においては後に述べるレンズの色収差のため、できるだけエネルギーが揃っている必要がある。この様な電子銃としては熱電子放射を用いた熱電子放射型、熱電子と電界を用いた熱電界放射型、電界による電界放射型がある。

熱電子放射型電子銃は図2-13に示したような構造で、電子を放出する電子源、放出された電子を一度集め電子源の大きさより小さな光源を作るウェネルト、電子を加速するアノード(陽極)より構成されている。最もひろく用いられている電子源は0.1mm径程度のタングステン線をヘアピン状に曲げたタングステン・ヘアピンフィラメントを用いたもので、タングステン自身に電流を流し、通電加熱する事により熱電子を放出させる。この方式の特徴は高い真空度を必要とせず長時間安定な電流が得られることと、安価な事である。電子源の大きさとしては0.1mm程度の大きさであるが、ウェネルトによって生じる電界により放出された電子が一度収束するクロスオーバー点を見かけ上の電子源(Virtual Image Source)として用いる事により小さな電子源が得られる。しかし、熱電子を用いているため初期放出方向が大きく広がっており、電子源の大きさは数 $\mu\text{m}$ 程度にしかならない。また電子源表面付近ではウェネルトを通してアノードの電位を感じるため加速電界が弱く、放出した電子による空間電荷制限を受け得られる電流量が小さく輝度は $10^4\text{A}/\text{cm}^2\text{sr}$ 程度になる。電子源にタングステンよりも仕事関数の小さなLaB<sub>6</sub>(六硼化ランタン)チップを用いて高輝度化を行なったものもある。このLaB<sub>6</sub>電子銃は $10^{-6}$ torr以下の高真空中で使用する必要があるが、タングステン・ヘアピンフィラメントに比べ二桁高い $10^6\text{A}/\text{cm}^2\text{sr}$ が得られている。

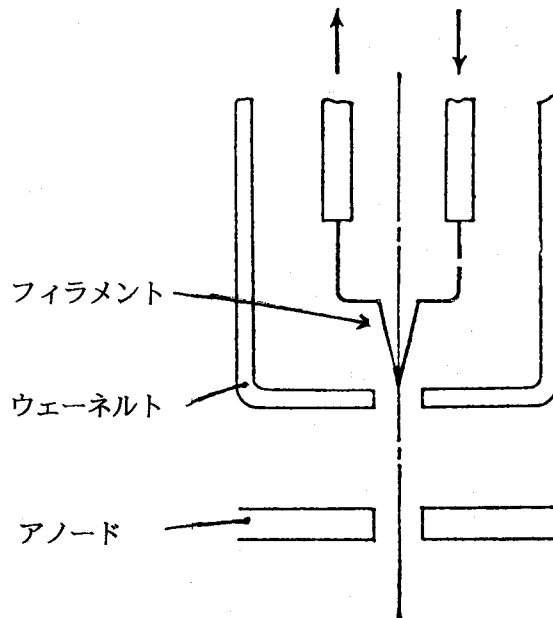


図2-13 熱電子放出型電子銃の構成

さらに高い輝度を得るため、熱電子の放出に加えてチップ先端の電界強度を上げショットキーエミッションを行なわせる熱電界放出型電子銃がある。これは図2-14に示したような構成で、先に述べた熱電子放出型電子銃とほぼ同じ構成である。チップ先端に強電界を加えるために、チップ先端がショットキーシールドより前に出るように配置する。ショットキーシールドはチップ先端以外の部分からの熱電子放射を押える役目をしている。この型の電子銃ではクロスオーバーを形成せず見かけ上の電子源はチップ内部に形成され、その大きさは $1\ \mu\text{m}$ 以下となる。このため得られる輝度は $10^9\ \text{A}/\text{cm}^2\ \text{sr}$ が得られている[40]。しかしチップ先端の電界強度が強いため放電を生じたり、イオン化された残留気体がチップをたたため $10^{-9}\ \text{torr}$ 以下の超高真空が必要とされる。しかしながら、最近ではタングステン(100)の表面にジルコニウムを付け酸素処理する事によりさらに仕事関数を下げたZr-O/W(100)チップが研究されている[41]。またチップを加熱処理する事により特性を復活させることができるため、フィラメントにチップを取り付け加熱できるようにしている。

チップ先端にかかる電界をさらに強めると常温で電子を放出する電界放射が生じるようになる。これを用いたものが電界放射型電子銃である[42]。チップにはタングステンの単結晶が用いられ、仕事関数の低い(310)面が電子放出に用いられる[43]。熱電界放射型電子銃と同様な超高真空が必要となるが、輝度としては $10^9\ \text{A}/\text{cm}^2\ \text{st}$ が得られている[44,45]。輝度の点では優れた特性を持つ電界放出型電子銃であるが動作が不安定で使用時間の経過に伴ってチップ先端の形状、状態が変化するため長時間の動作は困難である。

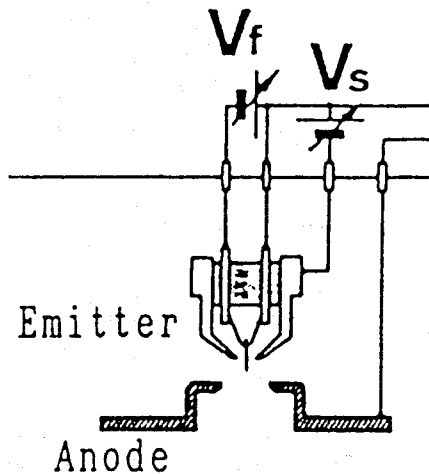


図2-14 熱電界放出型電子銃の構成

### 2-3-2 Zr-O/W(100) 陰極

電子銃に用いられる陰極チップ材料は様々なものが研究されている。単元素系ではタングステン[46]、複元素系ではLaB<sub>6</sub>[47]などが有名である。またタングステンに酸化トリウムを少量混入した Thoriated Tungsten 等の複合物、ブラウン管や真空管等に用いられている酸化物陰極など多くの用途に多種多様なものが開発されてきた。これらの中で電子顕微鏡に適した光源の小さな輝度の高い陰極チップとしてZr-O/W(100)[48]が挙げられる。

W(100)面は元々~4.5eVの仕事関数を持っており、W(310)に較べて高い値をとるが、この表面にZrを付け酸素雰囲気中で1500Kに数分間加熱することにより2.5~2.6eVまで仕事関数が減少する。この現象はオージェ電子分光法を用いて研究されており、Zr-O複合体がタングステン表面で電気二重層を形成するためその双極子モーメントにより表面法線方向の電子の染みだし成分が小さくなるためであると考えられている。Zr-O複合体の挙動については現在も精力的に研究がなされており解明が期待される[49]。

Zr-O/W(100)陰極はタングステンの<100>単結晶の針を電界研磨する事によって先端を0.1μm程度の曲率半径にしたものを用いている。この陰極先端は加熱処理により(100)ファセット面が成長し、この領域より電子を放出する。陰極先端はきわめて小さな曲率半径であるため、高温状態に保つと表面張力により曲率半径が大きな先端に変形してしまう。曲率半径が大きくなると、先端にかかる電界強度が低下し、エミッション電流は低下してくる。一方引出し電圧により先端にかかる電界は陰極先端の表面原子を陽極側へ引くため陰極先端の形状を尖らせる方向に、すなわち曲率半径を小さくする方向に働く。この時間的な変化は報告されており[50]、曲率半径rの変化速度は表面電界強度Fと陰極温度Tにより次のように表わされている[51]。

$$\frac{dr}{dt} = \left(1 - \frac{rF^2}{8\pi r}\right) \left\{2.6 \times 10^{-11} \cdot \alpha \cdot e^{\left(-\frac{36300}{T}\right)}\right\} \cdot Tr^3 \quad (2-2)$$

ここでγは陰極材料の表面張力で、αは陰極先端の円錐体の側面と中心軸とのなす角度であ



る。

熱電界放射型電子銃は陰極先端に強電界を加えるために先端曲率半径を小さくする必要があるが、このように先端曲率半径が時間的に変化して行き、長時間安定した放射電流を得ることがむずかしい。しかし式2-2で示されているように、電界強度をある値にすると、表面張力と電界による力が均衡し第1項が0になり先端曲率半径が変化しない状態にすることができる。この状態を実現する事ができれば時間的に安定した放射電流を得ることができる。この様な最適条件になる電界を生々するため、熱電界放射型電子銃では加速電圧と独立した引出し電圧を与える電極を持つ構造で使用される。

### 2-3-3 Zr-O/W(100)熱電界放射型電子銃

図2-15に熱電界放射型電子銃用のチップを示した。Zr-O/W(100)陰極チップはタングステンフィラメントに溶接されており、フィラメントを通電加熱することにより熱処理及び熱電界放射用に加熱を行なう。陰極チップ付近は強電界が加わるため、タングステンフィラメントよりの熱電子放射を押さえる目的にショットキーシールドあるいはサブレッサーと呼ばれる電極を取り付ける。この電極には陰極チップよりさらに負の電圧が印加される。

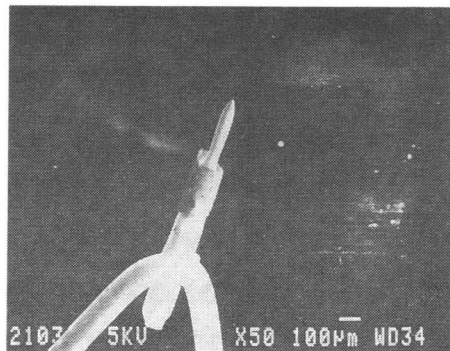


図2-15 熱電界放射型電子銃用Zr-W(100)陰極チップ。Wフィラメントに、単結晶Wチップを溶接し、根元にZrを着けたもの。加熱する事によりチップ先端までZrが濡れる。

陰極チップ先端に生じる強電界はほとんど第1段目の陽極と陰極チップとの間の電位差で決まり、熱電界放射型電子銃の場合この第1陽極を引出し電極と呼ばれる。最適放射条件を満たすため、この引出し電極の電圧、すなわち引出し電圧を正確に印加する必要がある。通常の電子顕微鏡では電子銃用電極としてはフィラメント用の2個とウェネルトあるいはサブレッサー電極用とで合計3個の端子しかないため図2-16に示したように抵抗による分割で引出し電圧を加速電圧に比例した形で得られるようにして熱電界放射を行なうことが考えられる。しかし、この方法では陰極チップより引出し電極へ到達する電子による電流が分割抵抗を流れ、この電流が時間的に変動するため正確な最適引出し電圧を与えることができない。新たに引出し電圧を与える端子を設ければ良いが、高圧になるため絶縁性の十分よい端子を設ける必要がある。また分割抵抗等を設置する空間はフロンやSF<sub>6</sub>等の耐絶縁性気体を密閉しているため気密性を持たす必要もある。このため電子銃全体の設計を始めから行なう必要がある。

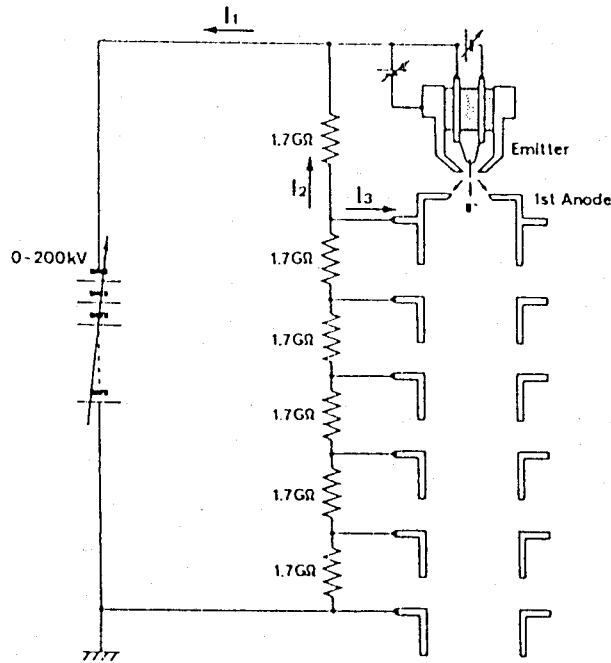


図2-16 抵抗分割による引出し電圧印加法

#### 2-3-4 ツェナーダイオードによる引出し電圧安定化法

安定した熱電界放射を得るためには最適条件に一致した安定な引出し電圧が必要であるが、既存の電子顕微鏡ではそのために電子銃を大幅に改造する必要がある。そこでツェナーダイオードにより引出し電極すなわち第1アノード電極の電位を一定値以上には上がらないようにクランプし、この電圧と加速電圧の差が引出し電圧となるような電圧印加法を考案した。図2-17にその構成図と写真を示した。加速電極は接地電位より5段に分割されており、各電極間に分割用に挿入されている1.7GΩと並列に32kVのツェナーダイオードを接地している。このダイオードは市販のツェナー電圧390Vのものを82個直列につないだものでこれを電子銃の加速管に巻き付けて使用した。加速電圧を上げて行くとはじめはツェナーダイオードが働かないため単なる抵抗による分割比で各陽極に電圧が加わる。さらに加速電圧を上げ173kVになると、各陽極管の電圧が32kVに到達し、これより高い加速電圧に対して変動しなくなる。この時第1陽極は160kVで、陰極チップとの間にかかる引出し電圧は13kVとなる。さらに加速電圧を上げると、第1陽極以下の各陽極はツェナーダイオードによりクランプされているため変動せず、陰極チップのみ電位が変わる。200kVの加速電圧にした場合、引出し電圧として40kVが得られる。引出し電圧は加速電圧と第1陽極の固定された電圧173kVとの差のみで決まり、陽極への放射電子の回り込みによる電流に左右されない。ツェナーダイオードはショットノイズを多く出すため、そのノイズを吸収するために加速電圧と第1陽極管にコンデンサを挿入している。コンデンサは耐圧6kV、容量2200pFのものを7個直列に接続したものをを用いており、電圧を均等に与えるためと、ツェナーダイオードにバ

イアス電流を流すため、各コンデンサと並列に0.1 GΩの抵抗を接続している。

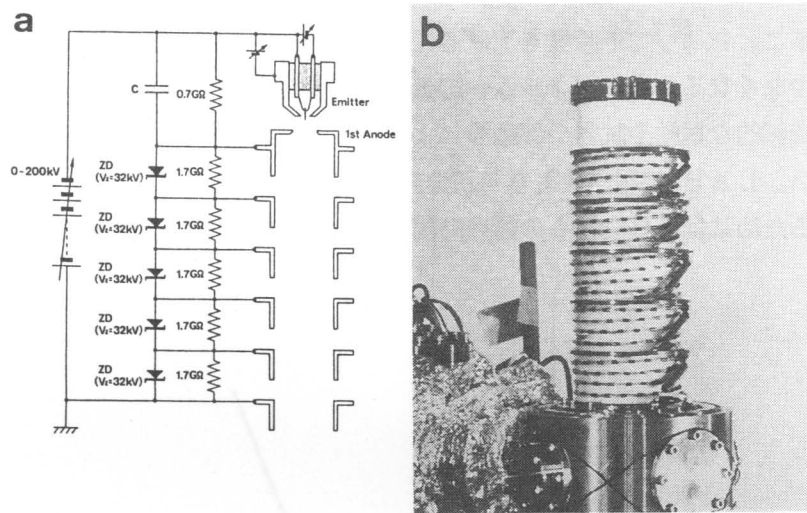


図2-17 開発したツェナーダイオードによる引出し電圧印加法。第1陽極電位をツェナーダイオードにより一定値以上にならないようにし、この電圧と加速電圧の差が引出し電圧となる。回路図(a)と外観写真(b)。

### 2-3-5 Zr-O/W(100) 熱電界放射電子銃の動作

ツェナーダイオードによる引出し電圧印加法が正常に動作している事を加速電圧とその電流を測定して確認した。図2-18にその結果を示した。ツェナーダイオードによる制限がかかるまで電流-電圧は分割抵抗の合計である9.2 GΩに比例している。設計値の173 kV付近以上では電流は加速電圧と第1陽極間の抵抗0.7 GΩに従って増加しており、設計通りにツェナーダイオードによる第1陽極の制限がかかっていることが確認できた。そこで実際に電子線を出し、引出し電圧の2乗根と放射電流の対数で表示するショットキープロットを作成し、電子放射の状況を調べた。図2-19にその結果を示した。引出し電圧 $V_e$ が22 kV~32 kVまでの間はほぼ直線に乗っており、ショットキー電子放射をしていることがわかった。引出し電圧が32 kV以上では勾配が上昇し、ショットキー領域を超えていることがわかる。この領域が熱電界放射領域である。仕事関数の低い電子源よりの熱電界放射は、電界のみによる電界放射に比べて遜色のないエネルギー広がりを持つと報告されている。W(310)電界放射の場合の0.5 eVに対してZr-O/W(100)熱電界放射では0.6~0.8 eV程度の広がりである。さらに電界放射に比べ安定した動作をするため、定量的な測定が行える電子線ホログラフィーにこのZr-O/W(100)熱電界放射型電子銃を用いることができる。干

渉性を見るためカーボンマイクログリッドの端をフォーカスをはずして見ることのできるフレネル縞を観察した結果を図2-20に示した。干渉性が高いため、5秒の露光時間でおよそ150本の縞が確認でき干渉領域の広さを示している。この時放射電流は $50\mu\text{A}$ で輝度は $2 \times 10^8 \text{A/cm}^2 \cdot \text{sr}$ が得られた。通常の熱電子放射型電子銃でもコンデンサレンズにより光源を極端に小さくすることによって干渉性を上げることができるが、観察像面上に到達する電流がそれに比例して少なくなるため、フィルムへの撮影時間を長くする必要がある。しかし電子顕微鏡の電氣的、機械的な振動や試料の移動等により90秒以上の露光になる条件では干渉性の向上は見込めない。LaB<sub>6</sub>熱電子放射電子銃の輝度が $2 \times 10^6 \text{A/cm}^2 \cdot \text{sr}$ であるため、同様のフレネル縞を得るためには500秒もの露光時間となり、振動などにより30本程度の縞が限界となる。

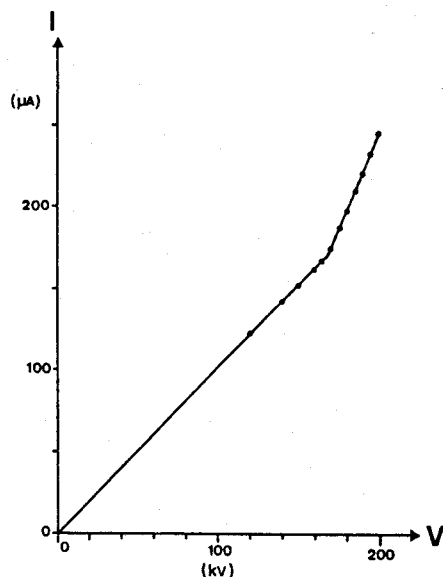


図2-18 印加電圧と負荷電流の関係

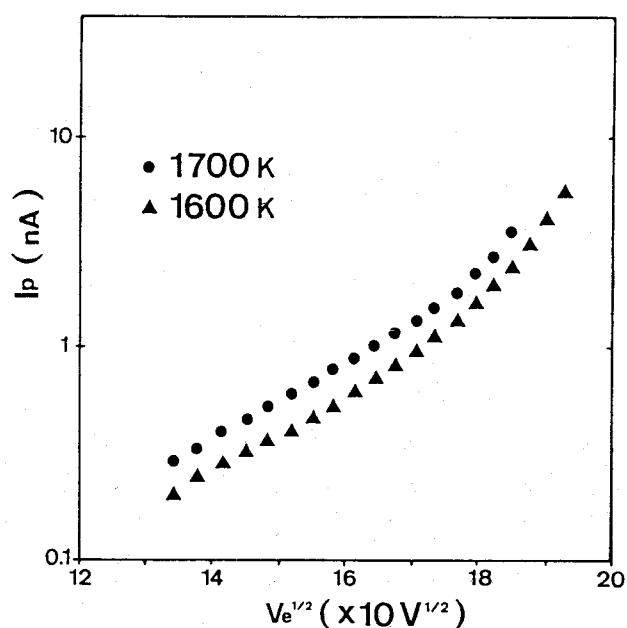


図2-19 引出し電圧 $V_e$ に対するプローブ電流 $I_p$ のSyottkyプロット。 $140V^{1/2}$  (19kV) から $170V^{1/2}$  (29kV) まで直線に乗っており、ショットキーエミッションをしている。 $180V^{1/2}$  (32kV) 以上でTFE (熱電界放射領域) に入っている。

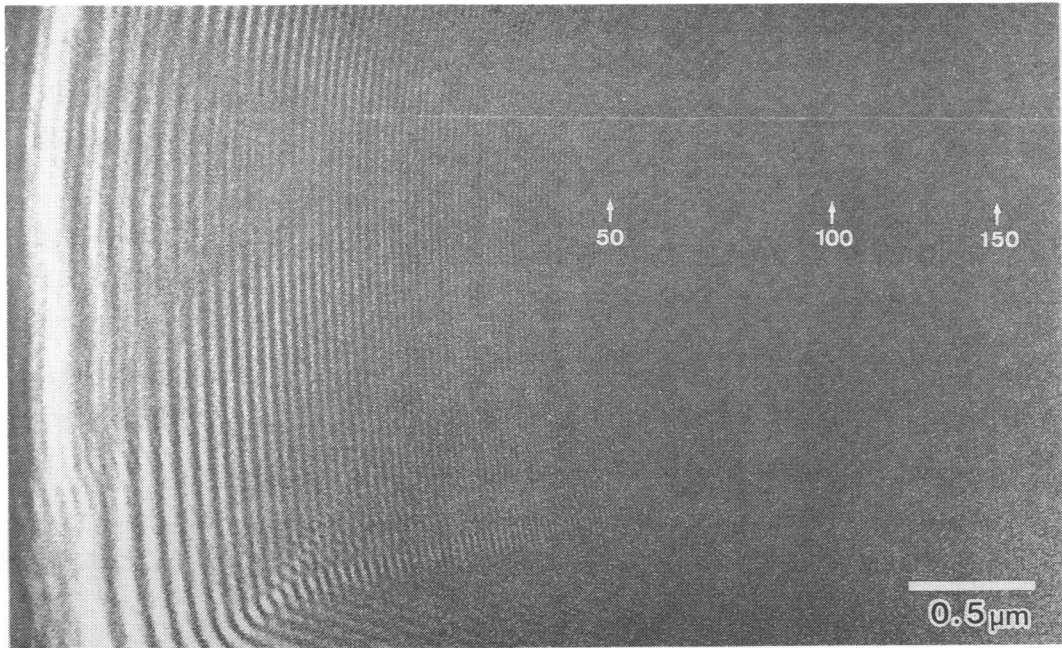


図2-20 カーボンマイクログリッド端において形成されたFresnel縞。電子線の可干渉性を表わすもので150本のFresnel縞が得られた。

この電子銃を用いて、電子線バイプリズムによる試料表面からの反射電子を用いた干渉実験が行なわれた。図2-21はその一例でSi(111)表面からのブラッグ反射を用いた干渉縞である。オーバーラップ領域が狭く縞本数も少ないが4秒の露光で明瞭なコントラストを得ている。通常のLaB<sub>6</sub>熱電子放射型電子銃を搭載した電子顕微鏡ではこれと同様の干渉縞を得るためには100秒近くの露光時間が必要となり、電子顕微鏡自体の変動により干渉縞が消え、さらに触媒反応などの動的な観察はできなかった。本研究で開発したZr-O/W(100)熱電界放出型電子銃を用いれば動的な表面ポテンシャルの変化等を追跡できるものと考えている。

#### 2-4 結言

電子の波動性を積極的に用いた新しい電子顕微鏡を目指して研究を行った。まず静的で安定な動作を基本とする電子顕微鏡に高速の変調を加える事により新しい処理法が適用できることを示した。加速電圧を高速で変調する事により実際に焦点位置を高速で変調する事ができ、能動型焦点位置変調画像処理により電子顕微鏡の分解能の限界を決めている要因の一つである球面収差を実時間で補正でき、通常観察では得られないジャストフォーカス位置での位相コントラストを得られる確証を得た。無収差観察は電子顕微鏡発明依頼の夢であるがそこに一步近づけたと確信している。無収差による位相コントラスト像が得られれば、微小粒子や試料端等の広い範囲の空間周波数を必要とする試料の研究、さらには生体試料の無染色高分解能観察が実現できる。

次に通常の熱電子放射型電子銃の電圧印加法を改良することで電子顕微鏡本体を改造する事

なく安定した熱電界放射を実現できることを示した。これは分解能を決めているもう一つの要因である色収差に対し大幅な改善を行うことができ、さらに電子波の干渉を用い定量的に計測できる電子線ホログラフィーを反射電子顕微鏡法に持ち込むことができるまで電子線の輝度を上げることができた。表面で生じる吸着、解離等の現象と表面ポテンシャルとの関係などの研究により、新しい有用な触媒物質の創生ができるかも知れない。

能動型画像処理法は電磁レンズの持つ球面収差を除去できることについては詳しく述べたが、これ以外の目的、例えば焦点深度を拡大することにも適用できる。反射電子顕微鏡は高い空間分解能で試料表面を観察できる手法であるが、得られる像は焦点のあった領域が非常に狭く、また縦方向と横方向の拡大比と分解能が大きく異なっている。これを能動型画像処理により修復することができれば表面分析装置としても電子顕微鏡はきわめて強力な役割を果たすものと期待することができる。

これらの若干の改造、変更により性能を飛躍的に向上させることができることは、電子顕微鏡がまだまだ開発途上であることを意味している。

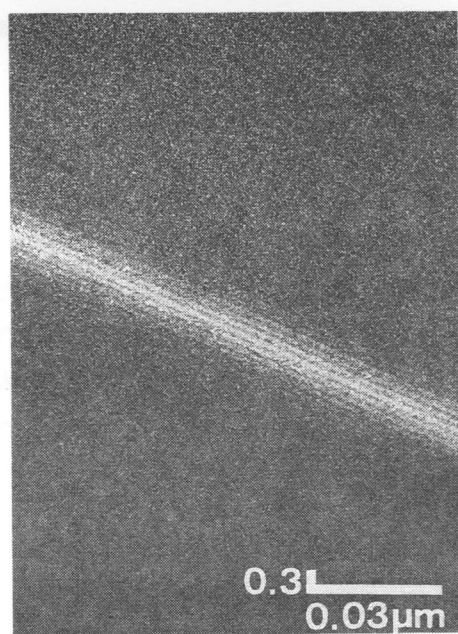


図2-21 Si(111)表面からのブラッグ反射電子を電子線バイプリズムで干渉させた干渉縞。200kVの加速で、バイプリズム電圧12V、露光時間4秒。

## 第3章 新しい電子顕微鏡の開発 (II)

### 序論

第1章で述べたように、生体内の金属元素特に重金属元素の位置及び形態を観察することは、医療、公害、環境などの問題と取り組む上で重要な役割を果たす。電子顕微鏡においてはこの目的のためエネルギー損失電子分光法 [EELS] (Electron Energy Loss Spectroscopy) と X線エネルギー分散分光法 [EDX] (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) が開発され使用されている。しかし、これらの手法は細く絞られた電子線を試料に照射しその範囲内の平均情報として元素の組成を計測するため、原子レベルの分解能が得られずまた電子による照射損傷を試料に与えてしまうため、限られた試料にしか適用されていない。すなわち、超高分解能を必要とせず電子による照射損傷に十分耐え得る試料が対象となる。しかし実際に求められているものは原子レベルの高い分解能での生体試料内の元素分布であり、この生体試料は電子線照射により変形あるいは蒸発してしまうためEELSやEDXは対応できていない。この問題に対する一つの解としてコインシデンス電子顕微鏡を考案した。

コインシデンス電子顕微鏡は基本的に通常の透過型電子顕微鏡法と同じ結像系を用いており、これにX線検出器と透過電子の位置を一つずつ検出する位置検出器を取り付けることにより実現できる。電子が試料を通過する際、原子の内殻軌道電子をはじき出しそこへ外殻軌道電子の遷移が特性X線を放出することがある。このX線を検出した時のみ透過した電子の結像面上の位置をため込むことにより元素別の二次元像を得ることができる。この2つの信号が同時刻に発生した時のみ検出する手法はコインシデンス計測法と呼ばれており、雑音信号に埋もれてほとんど信号が判別できない状況から必要とされる信号のみを拾い出すきわめて優れた手法で、もとの信号強度が弱ければ弱いほど雑音との識別がより正確になるという特徴を持っている。コインシデンス電子顕微鏡においては入射電子強度を減らせば減らすほど元素別の像が明瞭に得られることとなる。生体試料観察では、照射損傷はある入射電子線強度までは総入射電子数で決ってしまうが、それ以下の強度の場合は強度を減らすほど損傷が減ってくると言われており、コインシデンス電子顕微鏡により生体試料への損傷を抑えたまま観察することができる。

第3章ではこのコインシデンス電子顕微鏡の原理を述べ、そのコインシデンス測定のス/Nを考察し、高速高検出効率のX線検出器と高速電子位置検出器が必要であることを述べ、最後に計測電子回路構成を述べる。

### 3-1 コインシデンス電子顕微鏡の原理

未知試料の構成元素を同定し、その組成分布を測定する方法に元素固有の内殻電子エネルギー準位を用いる方法がある。図3-1に示したように試料を構成する原子に電子を入射すると、ある確率で内殻電子をはじき飛ばすことがある。飛ばされた電子の居た準位には空席ができ、ここに上の準位から電子が遷移してくる。入射電子のエネルギーを $E_0$ 、飛ばされた電子の居た準位K殻の励起エネルギーを $E_K$ 、遷移してくる電子の準位L殻の励起エネルギーを $E_L$ 、入射電子のエネルギー損失分を $\Delta E$ とすると、まずK殻の電子を原子の束縛から引き剥すために $E_K$ 以上のエネルギーが必要である。

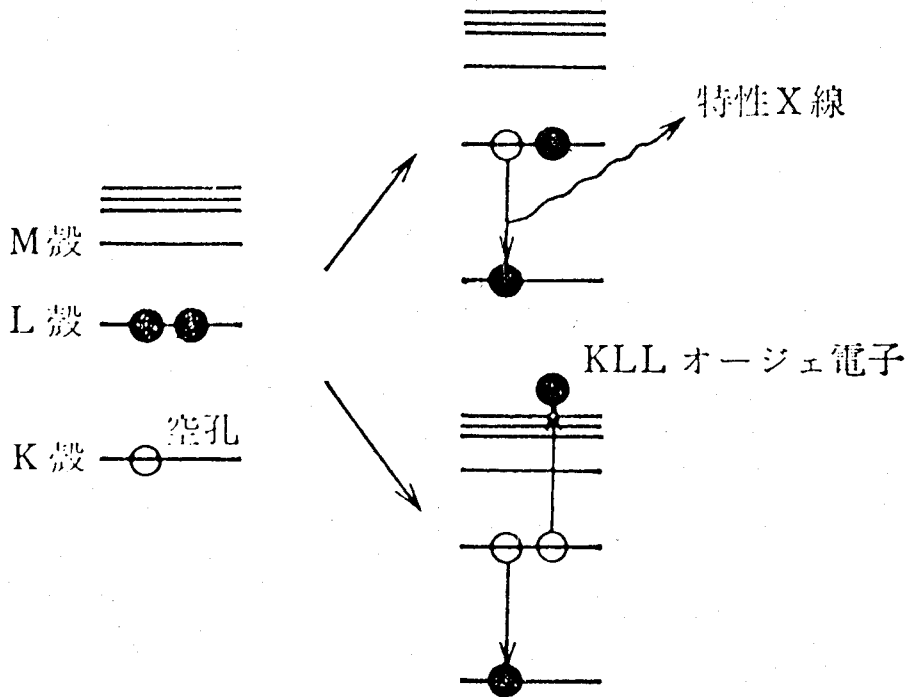


図3-1 内殻電子励起後の遷移過程。L殻電子がK殻に遷移した時のエネルギーを特性X線として放射する場合と、別のL殻電子が放出されるKLLオージェ遷移を示す。

$$\Delta E \geq E_K \quad (3-1)$$

このため当然のことながら入射電子のエネルギーは $E_K$ 以上でなければならない。

L殻の電子は空席のあるよりエネルギーの低い準位K殻に遷移しそのときエネルギーを放出する。この放出エネルギー $E_X$ は

$$E_X = E_K - E_L \quad (3-2)$$

で表わされ、 $E_K$ 及び $E_L$ が元素固有のエネルギーであるため $E_X$ は元素固有の値をとる。このエネルギー $E_X$ は軽元素では主に電子の放出に用いられる。例えばK殻の準位に空席をつくった場合、L殻電子がK殻に遷移しその差のエネルギーをM殻の電子が受取り原子の外へ放出されるKLMオージェ遷移と呼ばれる過程をとる。このような過程で放出される電子をオージェ電子と呼び、その電子の持つエネルギー $E_A$ は、

$$\begin{aligned} E_A &= E_X - E_M \\ &= E_K - E_L - E_M \end{aligned} \quad (3-3)$$

となり元素固有のエネルギーを持つ。このオージェ電子を分光する事による表面近傍の組成分析はオージェ電子分光法と呼ばれ広く用いられている。

一方重元素の場合、エネルギー $E_C$ は直接光子になりエネルギーが小さい場合は可視光として、



大きい場合は紫外線さらにはX線として放出される。軽元素ではK殻、重元素ではL殻、M殻を励起し空席をつくった場合、放出される光子はX線領域に入っており、これらは元素特有の特性X線と呼ばれている。この特性X線を用いる組成分析はX線分光法として用いられている。

オージェ遷移過程とX線放出過程の生じる確率の比はX線蛍光収率として知られており、図3-2に示したように軽元素では主にオージェ遷移過程、重元素ではX線放出過程が生じる。最初にK殻の電子を励起した場合、鉄を境に軽元素側ではオージェ遷移、重元素側ではX線放出が強くなる。

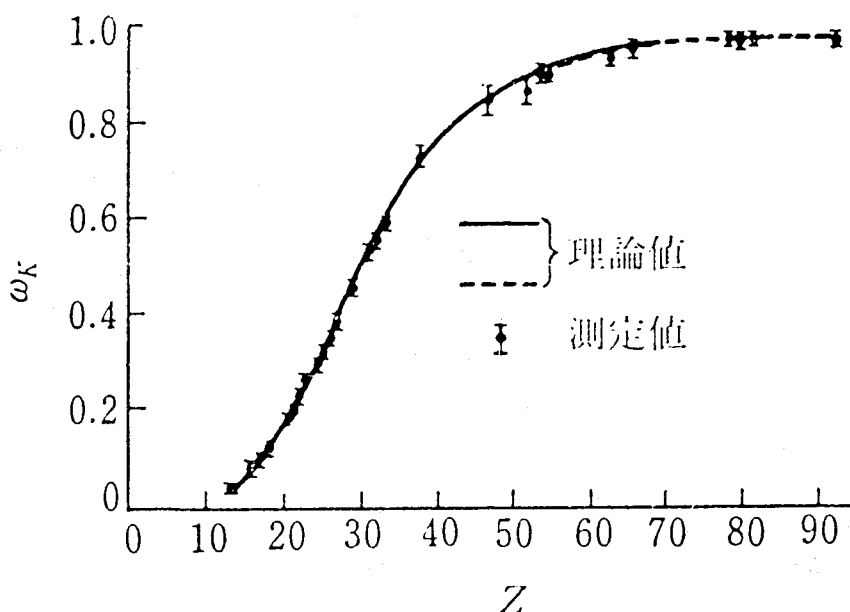


図3-2 K殻の蛍光収率と原子番号の関係

これらの手法を用いて試料の2次元組成分析を行なう場合、最初の内殻励起を行なう手段として電子線をプローブとして用いる方法が最も小さい領域を励起でき、空間分解能が最も高くなる。軽元素の場合はオージェ電子分光法を用いた方が収率が上がるはずであるが、プローブ電子によるオージェ電子以外の二次電子によるバックグラウンドが大量に発生し、S/Nをあげるため入射電子線強度を高くとる必要がある。一方X線分光分析法を用いるとバックグラウンドが小さく、オージェ電子分光法と比べた場合その収率の低下を考慮してもS/Nの良い状態で測定できる。このため高分解能2次元組成分析には電子線照射によるX線分光分析 [EDX] がよく使われる。

試料を構成している原子の内殻電子を励起した入射電子は $\Delta E$ のエネルギーを失って試料を通過してくる。このエネルギー損失量 $\Delta E$ の分布は励起エネルギー近傍に集中している。これを用いた方法がEELSである。

以上に述べたように試料に電子を入射した場合、試料より特性X線が発生し、入射電子はそれに対応したエネルギーを損失して透過してくる。内殻電子がはじき飛ばされた状態ではその原子は励起状態にあり、この励起状態は平均寿命を持って遷移をおこす。特性X線を放出するような励起状態の寿命は非常に短く、例えば鉄のK殻を励起した場合およそ7.5 psの励起寿命をもって特性X線を放射する。このため原子より特性X線が放出される時刻とそれを励起

した電子が透過した時刻を同時ととらえ、ここにコインシデンス法を適用する。図3-3にコインシデンス電子顕微鏡の概念図を示した。電子銃より放出された電子は照射系レンズにより試料上のある大きさをもった領域を均等に照射する。試料近傍にはX線検出器が設置されており、試料より出たX線を検出する。透過した電子は結像系レンズにより観察像面に試料の像として結像される。ここに電子の到達位置を検出できる位置検出器を設置し、その出力信号は遅延回路に導かれる。X線検出信号は目的とする特性X線のエネルギーに対応した信号のみを通過させる時間応答の正確な定比率型波高弁別器(Constant Fraction Discriminator) [CFD]を通り、これを通過できたX線検出信号はコインシデンスゲートを開く。位置検出器よりの信号は遅延回路によりこのコインシデンスゲートが開くタイミングに合うよう遅延されコインシデンスゲートに入る。コインシデンスゲートは特性X線のエネルギーに合ったX線を検出する時刻と位置検出器が電子を検出する時刻が同じ時のみその位置信号をコンピュータに送り込む働きをする。コンピュータに到達できた位置信号は目的とするX線を発生したと考えられる電子の結像面での位置を示しており、この位置をため込むことによりコンピュータ上に画像として現われる。すなわち、目的とする元素を励起した電子が試料上で透過した位置情報のみコンピュータにため込まれ目的元素の二次元分布像が得られる。

コインシデンス電子顕微鏡では入射電子線は試料を均一に照射しており、EDXによる二次元組成分析で行なうように細く収束させていないため同じ電流量でも照射損傷が少なくなる。さらにコインシデンス法の特徴より入射電子線強度を減らせば減らすほどバックグラウンドが小さくなるため、照射電流量がきわめて少ない状態で像を得ることができる。当然のことながら照射電流量を下げた場合、単位時間当りに得られる情報量も減少するため、像質改善のためには測定時間を延ばす必要がある。しかし通常の測定の場合、照射強度と測定時間の積が同じであれば得られる像質に変化はないが、コインシデンス測定法では次の節で述べるようにバックグラウンドが照射強度に比例して減少する。

二次元組成分布を得るために結像型EELSを用いた研究も行なわれているが、エネルギー損失電子の選別のためエネルギーフィルターを通した後結像させるため、収差の影響が大きく得られる像は歪んでしまう。しかしコインシデンス電子顕微鏡において像の結像は通常の透過型電子顕微鏡観察法と同一であるため、像の歪及び分解能は高分解能電子顕微鏡と同じ原子レベルの分解能が得られる。

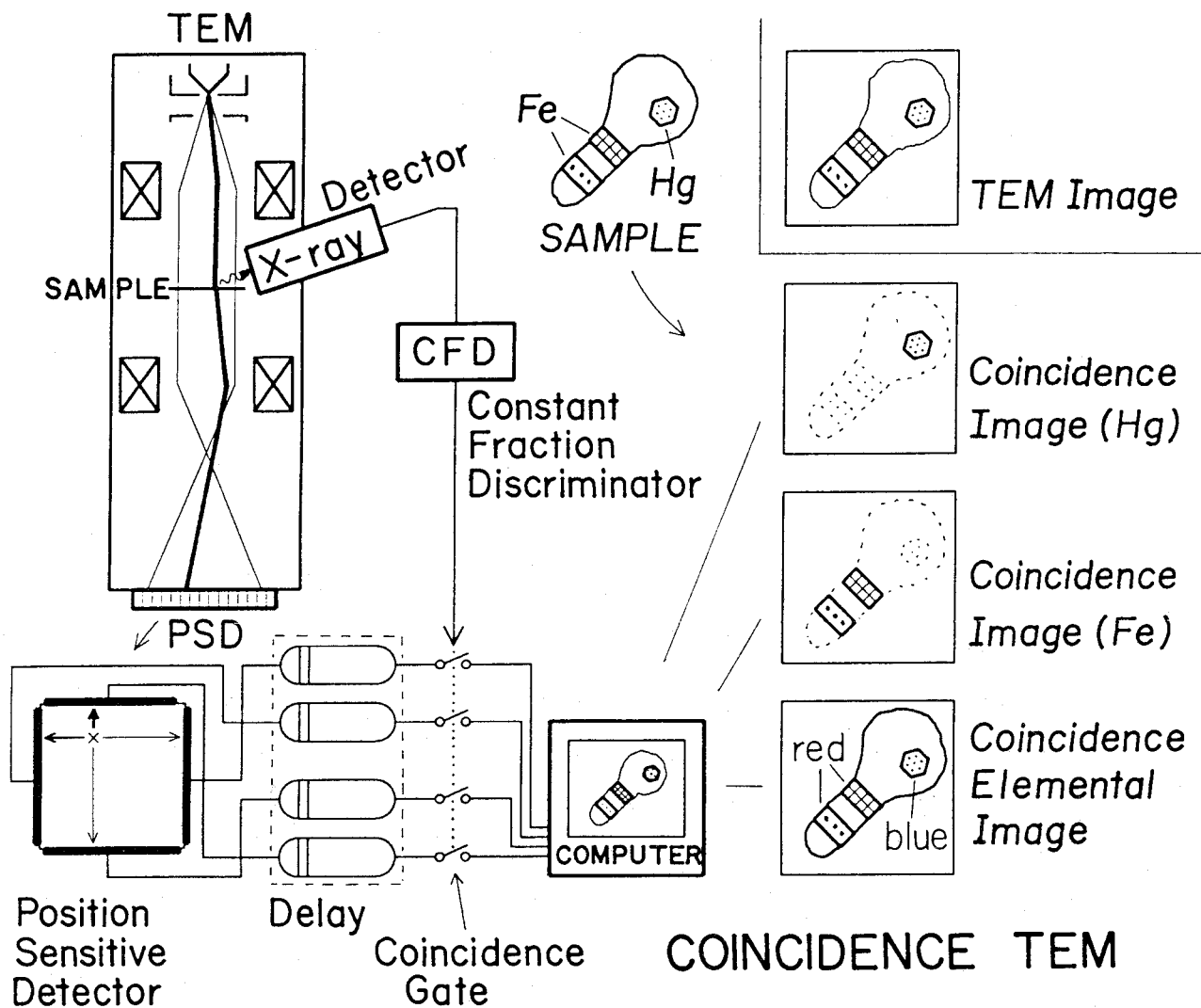


図3-3 コインシデンス電子顕微鏡の原理。試料を透過した電子は結像されて位置検出器 (PSD) によりその位置を検出される。この電子が試料内で特性X線を放出させた場合、そのX線検出信号が定比率型弁別器 (CFD) で識別され、目的とする元素の特性X線であった場合、電子の位置情報がコンピュータにため込まれる。透過型電子顕微鏡では試料の影絵が得られるが、コインシデンス電子顕微鏡ではさらに元素別に色分けする事ができる。

### 3-2 バックグラウンド信号強度

コインシデンス電子顕微鏡は前節で述べたように試料よりのX線と透過電子のコインシデンス測定法を用いている。これらを検出するX線検出器と透過電子位置検出器がどのような信号とバックグラウンド信号を拾うかを論ずる。

図3-4に示したようにX線発生 の立場から入射電子と試料原子との関係を分類すると次のような3つの型に分けられる。

- [I] 内殻電子を励起し特性X線を放射する
- [II] 制動輻射によりX線を放射する
- [III] X線を放射しない

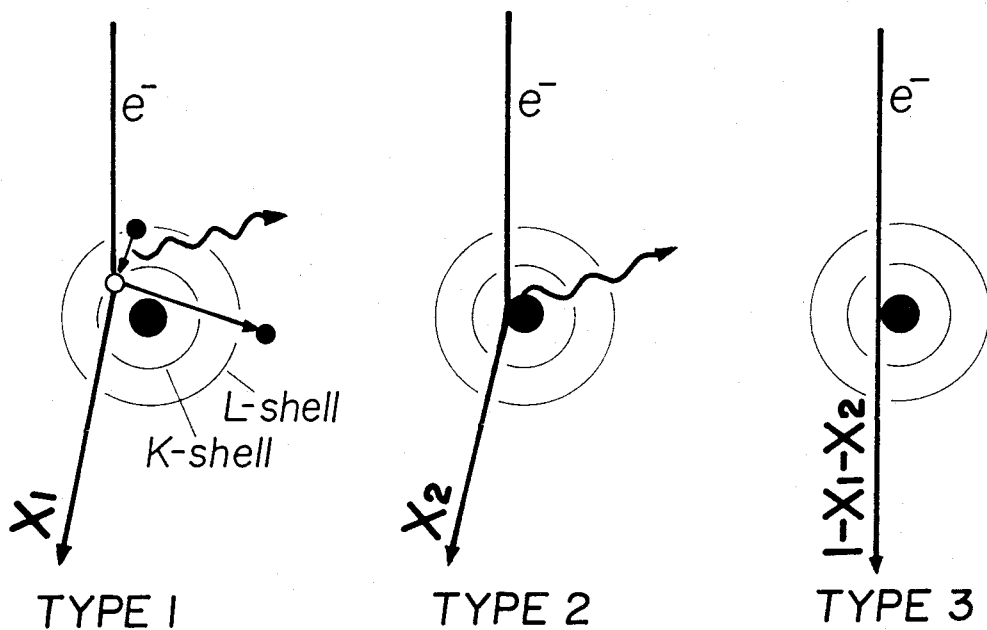


図3-4 X線放出に関する照射電子と試料原子の関係。(a)照射電子が原子の内殻電子を励起しX線を放出する。(b)照射電子は原子殻近傍で制動輻射による連続X線を放出する。(c)X線の放出が生じない。

入射電子1つにつきこれら3つの型の発生する確率をそれぞれ $X_1$ 、 $X_2$ 、 $(1 - X_1 - X_2)$ とし、この試料からのX線を検出器が検出する効率を $\eta_x$ とする。また電子顕微鏡の鏡体自身に電子が当たることにより発生するX線もあり、これを $X_b$ とし、これに対するX線検出効率を $\eta_b$ とすると、検出器で検出されるX線の強度 $I_x$ は入射電子線強度を $I_0$ として次のように表わされる。

$$I_x = I_0 \{ \eta_x (X_1 + X_2) + \eta_b X_b \} \quad (3-4)$$

また、試料での散乱により電子検出器まで到達できない電子も含めた電子検出効率を $\eta_e$ とすると、電子の検出強度 $I_e$ は次のようになる。

$$I_e = I_0 \eta_e \quad (3-5)$$

この両者の信号をコインシデンス計測する場合を考える。もし電子の検出効率が100%である場合、入射電子によりX線が発生した場合必ず電子を検出することになり、真のコインシデンス信号強度はX線検出強度 $I_x$ と等しくなる。現実の電子検出器は式3-5で表わされるような検出効率 $\eta_e$ をもっているため、実際に検出される真のコインシデンス信号強度 $C_t$ は次のようになる。

$$C_t = I_x \eta_e \quad (3-6)$$

コインシデンス計測においてはそれぞれ独立な現象から発生してきた2つの信号が偶然に同時刻に検出されるミスコインシデンス信号がありこれがコインシデンス測定の場合バックグラウンドとして現われる。コインシデンス電子顕微鏡においては図3-5に示したように(a)の場合は特性X線とそれを励起した電子とが同時刻に検出され、真のコインシデンス信号を生じる。一方(b)の場合、原子Bから放射された特性X線はX線検出器で検出されるが、それを励起した電子は電子位置検出器の検出範囲外へ行く、しかしこの時別の場所にある原子Aを透過してきた電子が電子位置検出器で検出される。このようにコインシデンス検出時に誤って同時刻とみなしてしまうことにより生じるのがミスコインシデンス信号である。このようなミスコインシデンスはランダムな時系列で発生する二つの信号がどの程度の割合で同時刻に発生するかを計算することにより算出できる。

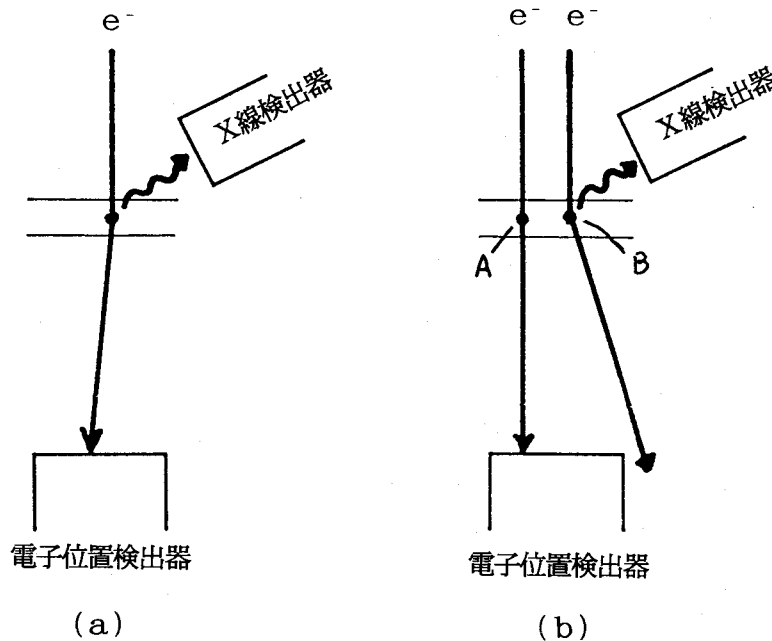


図3-5 コインシデンスとミスコインシデンス。(a) X線を放出した原子を励起した電子を検出するコインシデンス。(b) X線を放出した原子を励起していない別の電子を偶然検出してしまうミスコインシデンス。

毎秒N個発生

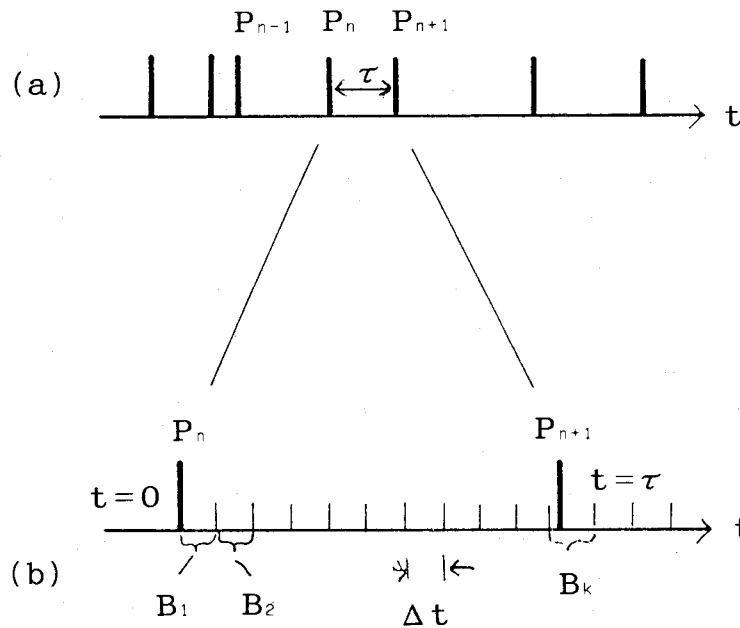


図3-6 ランダムパルスの発生間隔。(a) 毎秒N個発生するランダムパルス。  
(b) その発生間隔を微小時間 $\Delta t$ で分解する。

まず、図3-6 (a) のような時間的にランダムに現われるパルス列を持つ信号を一つ考える。この信号は平均して1秒あたりN個発生するものとし、パルス間の時間間隔 $\tau$ の確率分布を求めてみる。図3-6 (b) のようにパルス $P_n$ が発生した時刻を基準としてパルス信号列を微小時間 $\Delta t$ で区切りそれぞれを区間 $B_1 B_2 \dots B_k \dots$ とする。m番目の区間 $B_m$ にパルスが存在する確率 $P_B$ はランダムパルス列であるため番号mによらず一定で、次のように表わされる。

$$P_B = N \Delta t \quad (3-7)$$

但し、この式はその微小時間 $\Delta t$ の間にパルスが多くても1個しか入らないという仮定が必要で、Nに比べて $\Delta t$ が小さい場合にのみ成立する。しかしこの仮定を用いなくて計算した場合も最終的には同じ解を得る。

次のパルス $P_{n+1}$ がk番目の微小区間 $B_k$ にはじめて発生する確率 $P_{(k)}$ はそれまでの区間 $B_1$ から $B_{k-1}$ までパルスが発生しない確率にk番目の区間 $B_k$ で発生する確率をかければ求められ、次のようになる。

$$\begin{aligned} P_{(k)} &= (1 - P_B)^{k-1} P_B \\ &= (1 - N \Delta t)^{k-1} N \Delta t \end{aligned} \quad (3-8)$$

区間番号kは時刻 $\tau$ と $\Delta t$ を用いて次の様に変換される。

$$k = \frac{\tau}{\Delta t} \quad (3-9)$$

さらに離散的な確率分布  $P(k)$  を連続確率分布関数  $P(t)$  に置き換えて式 (3-9) を式 (3-8) に代入すると、

$$P(t) \Delta t = (1 - N \Delta t)^{\left(\frac{\tau}{\Delta t} - 1\right)} N \Delta t \quad (3-10)$$

が得られる。ここで  $\Delta t$  の極限をとると、 $P(\tau)$  は

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} P(t) \Delta t = N e^{-N \tau} \Delta t \quad (3-11)$$

と表わされる。この  $\Delta t$  を極限に持って行く操作により、微小時間  $\Delta t$  内に生じるパルスはただか一つという最初の仮定を満たすことになる。最終的に得られる確率分布関数として

$$P(t) = N e^{-N \tau} \quad (3-12)$$

が得られる。このように、時間的にランダムに発生するパルス信号のパルス間隔はそのパルスの発生する頻度に反比例した時定数を持つ指数関数で表わされる。ここでコインシデンス計測におけるバックグラウンドとなる二つのランダムパルス信号の場合にこの結果を適用してみる。

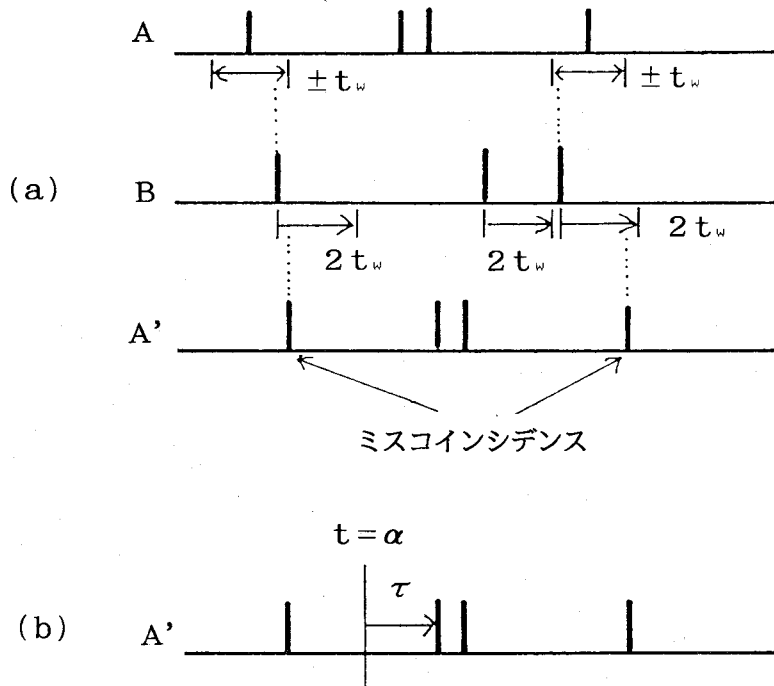


図3-7 時間精度とミスコインシデンスの関係。(a) AとBの時間相関の無いランダムパルス列のコインシデンス判定時間精度  $\Delta t$  によるミスコインシデンス。(b) 任意の時間  $\alpha$  よりランダムパルスを観測する。

いま時間的にランダムに現われる相関を持たない二つのパルス信号AとBが図3-7(a)に示したように発生しているとする。コインシデンス測定とはこの二つの信号が同時刻に発生した場合のみ計数する方法であるが、検出器や計測回路等の計測システムの持つ時間分解能や現象そのものの時間揺らぎがあるため、同時刻発生つまりコインシデンスと判断するためには、パルス間の時間差を一定の期間が $t_w$ を設けて判断する必要がある。実際のコインシデンス測定においては信号Aを $t_w$ だけ遅らせて信号A'とし、信号Bのパルスを基準に $2t_w$ の時間幅でA'のパルスを監視しておきこの期間内にA'よりのパルスが検出された場合をコインシデンスと判断する。この監視期間 $2t_w$ のため、まったく相関を持たない二つのパルス信号であってもある確率で偶然に期間 $t_w$ 内に発生するミスコインシデンスを起こしてしまうことがある。このミスコインシデンスを考えるためB信号のパルスとA'信号のパルスの時間間隔についてまず考える。

信号Bのパルスを基準として信号A'のパルスを見ると、時間的な相関が信号BとA'にないため、信号A'のパルスは均等に分散されたものとして観測される。このことはオシロスコープでランダムパルスを観測するときトリガーをはずして見た場合、オシロスコープ管面に一樣な明るさでパルスが表示されることより容易に想像がつく。つまり、図3-7(b)のように信号A'を任意の時刻 $\alpha$ より観察し、最初にパルスが検出されるまでの時間 $\tau$ が両信号間の時間間隔分布と等しい分布をもつ。ところで、信号A'は時間的にランダムなパルス列で構成されているため、任意の時刻 $\alpha$ として一つ前のパルスの発生した時刻を基準に考えても良いことになる。これは先に考えた一つのランダムパルス信号のパルス間の時間間隔分布に等しく、その確率分布は式(3-12)において信号強度Nを信号A'つまり信号Aの強度 $N_A$ とした式(3-13)となる。

$$P(\tau) = N_A e^{-N_A \tau} \quad (3-13)$$

ミスコインシデンスと判断されるのは時間間隔 $\tau$ が0から $2t_w$ の間に信号A'のパルスが検出される場合であるのでこの確率 $P_m$ は $P(\tau)$ を積分して、

$$\begin{aligned} P &= \int_0^{2t_w} N_A e^{-N_A \tau} d\tau \\ &= 1 - e^{-2N_A t_w} \\ &\doteq 2N_A t_w \end{aligned} \quad (3-14)$$

となる。但し、最後の近似は $t_w$ が信号強度 $N_A$ に比べて十分小さく $t_w$ と $N_A$ の積が1より十分小さい場合に適用でき、コインシデンス計測においては後に述べるように信号強度が小さいほど有利なため、この近似は許される。

これは信号Bのパルスが一つ検出されたときに信号A'のパルスがコインシデンスと見なされて検出される回数を表わしており、ミスコインシデンス信号強度 $C_m$ は信号Bのパルスの検出強度 $N_B$ をかけて、

$$C_m = 2N_A N_B t_w \quad (3-15)$$



がえられる。この式はミスコインシデンス信号強度が二つの信号強度の積に比例していることを示しており、コインシデンス電子顕微鏡のように観測対象となる現象の発生頻度を増減できる場合にはその発生強度の2乗でミスコインシデンスが発生することになる。つまりコインシデンス電子顕微鏡では入射電子線強度を下げれば下げるほどミスコインシデンス強度は下がることになる。

ここでコインシデンス電子顕微鏡に戻り、その測定時に発生するミスコインシデンス強度を求めることにする。式(3-15)における信号強度 $N_x$ 及び $N_e$ は式(3-4)及び(3-5)で表わされる $I_x$ 、 $I_e$ になり、

$$C_m = 2 t_w I_x I_e \quad (3-16)$$

と表わされる。

コインシデンス計測においてはもとの信号に含まれるバックグラウンドをいかに小さく抑えてほとんど含まれていなかった目的とする信号のみを拾い出すことが重要である。そこでコインシデンス計測においてバックグラウンドとなるミスコインシデンス強度 $C_m$ と真のコインシデンス強度 $C_t$ との比をとり、コインシデンス効率 $C$ とする。コインシデンス効率 $C$ は、式(3-5)及び式(3-6)と式(3-16)より

$$\begin{aligned} C &= \frac{I_x \eta_e}{2 t_w I_x I_0 \eta_e} \\ &= \frac{1}{2 t_w I_0} \end{aligned} \quad (3-17)$$

と表わされる。このことよりコインシデンス電子顕微鏡ではできるだけ入射電子線強度 $I_0$ を小さくすることと、いかに時間分解能よくシステムを構築するかによって得られるコインシデンス像のバックグラウンドが決まる。さらに、ここで注意すべきことは式(3-17)にX線及び電子の検出効率が入っていないことである。得られるコインシデンス像のバックグラウンドと信号の比に検出効率は影響しないように見えるが、得られる像質を上げるためにはコインシデンス信号量を増やす必要がある。このコインシデンス信号量は式(3-6)及び式(3-4)よりX線検出効率と電子検出効率が高ければ高いほどそれらの積に従って多くなる。また式(3-4)での試料以外からのX線を検出する効率 $\eta_x$ による信号はコインシデンスとして扱われるため、この効率は小さくする必要がある。

以上のことより、コインシデンス電子顕微鏡として求められるものとしては、

- ① 検出効率が高く時間応答の正確なX線検出器
- ② 検出効率が高く時間応答の正確な電子位置検出器
- ③ 試料以外から出るX線のX線検出器に対する遮蔽
- ④ 時間分解能の高いコインシデンス測定用電子回路

である。ここで用いている「時間応答の正確な検出器」とは検出器にX線あるいは電子が入射してから出力信号パルスが生じるまでの時間遅れは問題としないが、その遅れる時間が常に一定である検出器ということの意味している。

### 3-3 X線検出器

現在用いられているX線検出器はまず大別して積算型とパルス型に分けることができる。積算型とは一定時間内に検出したX線の積算量を取り出すことができる検出器で、放射線を取り扱う場所で着用されているフィルムバッジに用いられている写真フィルム等のことである。一方パルス型の検出器はX線が検出された時に光あるいは電気信号を出力する検出器で、GM管やシンチレーター、半導体検出器などがある。また電離箱等のように、積算型、パルス型の両方行える検出器もある。これらのうち、コインシデンス電子顕微鏡はコインシデンス計測を行なうため、検出した時刻がわかるパルス型のX線検出器を用いることになる。パルス型検出器には、気体の電離を用いたもの、半導体の電子-正孔対生成を用いたもの、固体のシンチレーションを用いたものがある。

#### 気体X線検出器

パルス型X線検出器としてはまず気体を用いた電離箱、比例計数管、GM管等がある。これらはいずれも気体の電離によるイオンや電子を電氣的に検出する方法で構造が簡単なため、分光結晶を用いたX線分光分析やX線回折分析等に用いられている。この検出器の時間応答は電子の気体に対する速度で決まり、印加電圧により異なるが、おおよそ $10^5 \sim 10^6 \text{ cm/s}$ の値をもつ。計数管の半径を小さくした場合でも1mm程度が限界で、出力パルスは立ち上がりに $0.1 \mu\text{s}$ 以上かかってしまう。また検出体である気体は通常1気圧で用いられるため、電子顕微鏡の真空内に設置するためには、圧力差に耐え得る強度を持った構造にしなければならず、X線の通過を妨げてしまう。気体の圧力を減らせば圧力差が小さくなるが、今度は気体でのX線検出効率が落ちてしまう。また極めて小さな窓を設けその部分のみX線の透過率の良いアルミニウム等の薄膜を取り付けることにより真空との圧力差に耐える構造のものもあるが、検出効率が悪くなってしまう。、これらの理由により気体を用いたX線検出器はコインシデンス電子顕微鏡には適さない。

#### 半導体X線検出器

現在、透過型電子顕微鏡とX線分光法を組み合わせたX線分析電子顕微鏡にはほとんどの場合、半導体X線検出器が用いられている。半導体にX線を入射すると光電効果やコンプトン効果により高エネルギー状態の電子が生成される。この電子は極短時間 ( $< 10^{-12}$  秒) で伝導帯の底に遷移し電子-正孔対を生成する。またこの遷移過程で他の価電子を励起して、二次電子-正孔対を生成してゆく。半導体にp-n接合をつくり、ここに逆バイアス電圧を印加して電子は陽極へ、正孔は陰極へ導きだし電荷として検出する。Siを用いた場合、1個の電子-正孔対を生成するのに必要な入射X線のエネルギーは $3.23 \text{ eV}$ である。半導体中にp-n接合をつくり逆バイアス電圧を印加すると、接合面近傍にキャリアのない空乏層ができ、印加電圧はほとんどこの領域に加わってしまう。電子-正孔対を生成しても電界が無ければ移動することなく再結合してしまうためX線に対する有効検出体積はこの空乏層の体積と等しくなる。このため、一般にはp型半導体にドナー不純物となるLiイオンを拡散及びドリフトさせてアク

セプタ不純物濃度とドナー不純物濃度の等しくなる中間領域すなわち実効的に真性半導体となる領域を増やしたSi(Li) X線検出器が使用されている。さらに最近では純SiによるX線検出器も作成されている。この半導体検出器はエネルギー分解能が元素識別に十分な分解能を有しており、出力信号の波高がエネルギーを表わしているためマルチチャンネルアナライザーを用いて全エネルギーの一括測定ができるため、EDXとして用いられている。時間精度は気体を用いたものより良いが、最初の電子-正孔対を生成した場所により電極へ電荷が到達する時間が異なり、コインシデンス時間幅として80 ns程度必要となる。また入手可能なSi検出器が最大5 mm角の大きさで、さらに測定時には液体ヘリウムで冷却する必要もあり次に述べるシンチレーション検出器に比べ、コインシデンス電子顕微鏡にはやはり適さない。

### シンチレーションX線検出器

ある種の物質にX線を照射すると可視あるいは近可視光領域で発光することがある。これはX線により発光体を励起あるいは電離し、その状態から元の状態へ遷移する過程において余剰エネルギーを光として放出する現象でこの光をシンチレーションと呼び、発光する物質をシンチレーターと言う。入射X線はシンチレーションとして変換され、X線エネルギーに比例した数の光子を放出する。この比はシンチレーター固有の値をとり入射X線エネルギーと、光子のエネルギーと個数の積との比が変換効率と呼ばれている。この光子は光電子増倍管やフォトダイオード等で電気信号に変換され半導体検出器と同じようにマルチチャンネルアナライザー等で計測される。この時のエネルギー分解能は光電変換器の特性や、X線の入射位置等によって影響されるが、主にシンチレーターの放出する光子の個数のばらつきで決まる。Si(Li) X線検出器の電子-正孔対生成による変換効率は100%近くに達しているのに対し、シンチレーターでは数%以下である。元素の特性X線を検出する場合、この範囲のエネルギーではシンチレーターの出す光子数は少なく統計変動によるばらつきが大きいため、高エネルギーのX線や $\gamma$ 線の分析に用いられている。

時間的な応答は励起状態の寿命と熱的な緩和過程の存在により決まる。X線の入射時刻からの発光強度はふつう指数関数的に減衰し、その減衰時定数は残光時間と呼ばれるシンチレーターの材料固有の値をとる。有機シンチレーターの数ps、プラスチックシンチレータの数nsから蛍光粉末の数 $\mu$ sまで様々である。一般に残光時間の短いものは変換効率が悪く、変換効率の高いものは残光時間が長い。

シンチレーター材料としては有機物、無機物、固体、液体、気体と様々なものがあるが、多くの場合任意の形状に作成加工できる。このことは検出立体角の大きな、しかも有効検出体積の多い検出器を作成できることを意味しており、100%に近い検出効率のX線検出器を実現できることになる。

コインシデンス電子顕微鏡に用いるX線検出器は3-2節で述べたように、正確な時間応答をもち、しかも検出効率の高いものが求められるため、シンチレーターのうち沃化ナトリウムに活性物質としてタリウムを加えたNaI(Tl)シンチレーターを用いたX線検出器を採用した。NaI(Tl)シンチレーターは変換効率が良好でX線エネルギー1 keVあたり、約3個の波長4050 Åを中心とするシンチレーションを放出し、その残光時間は250 nsで

ある。NaI (Tl) シンチレーターはNaIにTlを加えたものを単結晶化した後加工してつくられている。単結晶の大きさは50cm角のものまで作成可能で面積、体積ともに大きなものが容易に入手できる。このため検出効率の高いX線検出器が得られる。残光時間はSi(Li)検出器の時間変動80nsに対して長い、試料として銀を用い、そのK殻を励起した時に出る25KeVのK線を検出する場合、光電子増倍管の量子効率を30%として22個のシンチレーションをつかまえることができ、最初の光子検出時刻は残光時間をこの個数で割った11nsの減衰時定数を持った分布となり、Si(Li)より時間応答の正確なX線検出器となる。

### 3-4 電子位置検出器

電子により得られる像を観察する手段としては、蛍光板あるいはシンチレーターを用いて光に変換し、光学的撮像装置を用いる方法がある。代表的な撮影そうちは写真フィルムであるが、これは積分型で、得られる位置信号は時間情報を持っていない。CCDによる撮影も実時間観察として用いられるが、この実時間という表現は人間の目を対象として考えられており、時間分解能時間分解能としては33msしかない。コインシデンス電子顕微鏡においては電子を一つずつその位置と時間を検出することができなければならない、このような検出器は用いることができない。

電子を一つずつ検出する方法としては蛍光体と光電子増倍管を組合せたものあるいはマイクロチャンネルプレート(MCP)を用いたものがある。これらはいずれも一つの電子を極めてノイズの少ない状態で大きく増幅( $\sim 10^6$ 倍)することができ、パルス計測法によく用いられている。通常のパルス計測では出力信号は一本で、電子を検出したことだけを認識できるが、位置情報を保ったまま増幅できる光電子増倍管や、最終取り出し電極を抵抗膜で形成したもので、入射電子の位置まで計測できるものがある。前者はマルチアノード位置敏感光電子増倍管(PSPM) [Position Sensitive PhotoMultiplier]で、後者は一般にPSD(Position Sensitive Detector)と呼ばれているものである。

PSPMはガラス容器の前面内側に光電子放出しやすい薄膜物質をつけ、ここに負の電圧を印加しておくことで光の入射により光電子を放出する。この光電子は管内につくられた電界によって加速され網状につくられたダイノードに衝突し、二次電子を数個放出する。この二次電子は次の同様なダイノードへ加速され衝突しそこで再び二次電子を数個放出する。このダイノードを10段ほど重ねると $10^5 \sim 10^6$ 倍の増幅を行なうこととなり、最終的には $10^5 \sim 10^6$ 個の電子群となりこれを電気信号として取り出す。扱うことができるようになる。

増幅された電子群は陽極であるアノードに到達するが、そのとき電子群の二次元的な分布は最初の光電子の放出された位置すなわち光子の入射位置を中心とする広がった分布を持つ。この広がりより若干小さい間隔で板あるいは棒状のアノードを配置しておきこのアノードで検出すると、電子群の分布に対応した電荷量を検出できその中心位置を求めることができる。このアノードを直交する様に2組用意して、各々の組で増幅された電子群の中心位置を求めることにより、光子の入射した位置情報を検出することができる。光子が入射してから電子群がアノード電極まで到達する時間は走行時間と呼ばれており、光電面から1段目のダイノード、ダイノード同士、最終ダイノードからアノード電極までの間を走行する時間の積算で、PSPM

では構造上かなり均一な平行電界を形成しているために、この走行時間のばらつきは非常に小さく1 ns以下に抑えられている。

一方PSDと呼ばれているものは、MCPをもちいて入射電子を直接 $10^\circ$ 程度増幅し、陽極に抵抗薄膜を用いたものごとを言う。MCPとは直径数十 $\mu\text{m}$ のガラスパイプの内面に二次電子を放出しやすい高抵抗の物質を塗布して電子増倍作用をもたせたものを多数集めたもので、この両端管に電圧を印加して電子を各々のパイプ別に増幅する装置である。このパイプ一つ一つが独立した電子増倍管として働くため、位置分解能はそのガラスパイプのサイズで決まる。時間的な正確は極めて高く、例えば厚さ0.5 mmのMCPを3枚重ねたもので、その出力信号パルスは立ち上がり時間0.5 ns、遅延時間1.5 ns、時間変動0.02 nsのものが得られる。この出力を抵抗薄膜で検出すると、増幅された電子がMCPより放出された位置に応じて信号取り出し電極までの距離が異なるため、出力信号は位置情報を持ったパルス信号となる。この抵抗薄膜の代わりに増幅作用をもった半導体表面検出器等も開発されている。

このPSDは極めて優秀な特性を持っているが、電子を直接MCPに入射させるため、PSPMのような保護容器に入れることができなく、取扱に注意を要する。当然のことながら、MCPに1枚あたり数百V $\sim$ 1 KVをかけるため高真空中で使用しなければならない。さらにMCPの特性として数百eV付近のの入射電子に対して最も感度が高く60%近くの電子を検出できるが、電子顕微鏡に用いるような100 KeV以上の電子に対しては感度が悪く10%を切ってしまう。

3-2節で求めたように、コインシデンス電子顕微鏡にとって電子位置検出器は時間応答の正確な検出効率が高いものが要求される。時間精度についてはX線検出器の時間精度が十数ns程度となるため、PSPM、PSDいずれの電子位置検出器も十分な精度を持っているが、検出効率はMCPの高速電子に対する効率が悪いためPSPMを採用した。この時電子光子変換物質としては変換効率の高い蛍光粉末の中で残光時間が80 nsと短いP47 ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ )を採用した。このP47蛍光粉末をPSPM前面に塗布することにより、100 KeVの入射電子1個にたいしておよそ50個の光電子を得ることができ、時間精度は2 ns程度に短縮できる。

### 3-5 コインシデンス計測回路の設計

コインシデンス計測はほとんどバックグラウンドに隠されてしまった目的とする信号を拾い出すことを目的としており、式(3-17)よりわかるようにその選択効率は時間分解能 $t_r$ に比例して良くなる。このためコインシデンス計測回路は時間精度が高いことを目指して設計した。

X線及び電子位置検出器の出力する信号パルスはその入射X線のエネルギーや電子入射位置に応じた面積を持ったパルスであるため積分することにより入力求めたい情報を得ることができる。パルスの面積は高域減衰フィルターを通過させた後のなまらされた信号の波高に比例しているため、多くの場合RCフィルターによる積分回路が用いられている。しかし今回採用したNaI(Tl)を用いたX線検出器のように得られる信号パルスの元となる光子の数が少ない場合、出力信号パルスの波形が毎回異なっており、単なるRCフィルターによる積分回路

ではエネルギー分解能の悪い検出器となってしまう。このためRCフィルタによる時定数を長くすることがよく行なわれているが、それでは検出レートが低くなってしまうため、一定期間中だけ積分を行なうことができる演算増幅器を用いた真の積分回路を採用した。一方時間精度はこのようなエネルギー分解能はまったく不用なため、各光電子増倍管の出力であるアノードよりの信号を使わず、その直前の最終ダイノードの電流パルス タイミング信号として用いる方法を採用した。このタイミングパルスは高域通過フィルタを用いて、信号パルスの立ち上がりのみを検出するようにした。X線のエネルギー及び電子の到達位置情報は信号パルスを積分した後A/D変換され、またタイミング信号は時間差をパルスの波高値に変換するTAC(Time to Amplitude Converter)により変換されこれもA/D変換される。タイミング信号は大体のコインシデンスを判断するスローコインシデンス回路で識別されX線と透過電子が $\pm 100$  nsの時間差で検出された場合のみA/D変換されたX線、電子位置、時間差の信号を一組にしてコンピュータに送り込みデータファイルにため込んで行く方式にした。この方式を採用することでX線のエネルギースペクトルやPSPMの分解能、また時間差の分布等を後でコンピュータ上で再構成することができる。

### 3-6 結言

電子線照射による特性X線放出と、その電子のみによる像を得ることにより元素別の高分解能像を得ることができるコインシデンス電子顕微鏡において、その基礎となるコインシデンスについて考察した結果、入射電子線の強度を下げれば下げるほどミスコインシデンスによるバックグラウンドの少ない像が得られることがわかった。またコインシデンス計測システムではその時間精度が良いことが必要条件であることもわかった。一方検出効率を上げることは真のコインシデンス信号とミスコインシデンス信号強度の比であるコインシデンス効率には影響しないが全測定時間の短縮を行えることもわかった。

これらのことよりコインシデンス電子顕微鏡に必要とされるX線検出器及び電子位置検出器についてはそれぞれNaI(Tl)と光電子増倍管を組み合わせたX線検出器と残光時間の短い蛍光粉末P47とPSPMを用いた電子位置検出器を用いることとした。

コインシデンス計測電子回路は各検出器よりタイミング信号を別に取り出すことにより、X線のエネルギー、電子の到達位置、両者の検出時間差を一度に計測できるものとし、コンピュータ上でそれぞれの特性を再構成できるものとした。

## 第4章 試作コインシデンス電子顕微鏡

### 序論

試料の元素別の二次元像を低照射損傷で得ることのできるコインシデンス電子顕微鏡を試作する。第3章で述べたように、透過型電子顕微鏡の基本的な動作状態のままで、試料内原子より放射された特性X線を検出するX線検出器と透過した電子の位置を検出する電子位置検出器を取り付け、コインシデンス計測回路を通すことによりコンピュータ上に元素別の二次元画像が得られる。本章ではこのコインシデンス電子顕微鏡試作を行いその特性を述べる。まずNaI(Tl) X線検出器を作成し、その評価を行なった。次に電子位置検出器として蛍光塗料P47を塗布したPSPMによる透過電子検出器を作成し評価を行なった。さらに、これらの出力信号を処理するための信号処理システムを試作し、X線と透過電子の検出時間差を測定評価した。

#### 4-1 X線検出系の試作

X線検出器にはNaI(Tl)シンチレーターと光電子増倍管を組み合わせたものを用いた。光電子増倍管よりタイミングとエネルギーを個別に取り出し、演算増幅器とコンデンサによる積分を用いた信号処理系電子回路を自作した。本節ではこれらについて述べた後、実際に測定した結果をのべる。

##### 4-1-1 NaI(Tl) X線検出器の試作

コインシデンス電子顕微鏡に用いるX線検出器としては時間精度の速い検出効率の高いものが必要である。X線検出器としては3-3節で述べたように様々な検出器があるが、時間精度が100ns以下になるものとしてSi(Li)半導体検出器とNaI(Tl)シンチレーターを用いた検出器をまず比較する。

通常の分析電子顕微鏡ではSi(Li)半導体X線検出器が特性X線検出に用いられている。これはSiの電子-正孔対生成エネルギーが3.23eVと小さくまた生成効率も100%近いいため、X線入射により発生する電荷数の統計変動が小さく、高精度のエネルギー分解能(十数eV)を持っているからである。しかし、X線がSi中で光電変換あるいはコンプトン散乱された場所により出力信号の波形が変わり、検出時間の精度としては80ns程度が得られる。

一方、NaI(Tl)シンチレーターにより発光した光子、すなわちシンチレーションを光電子増倍管で計測する型のNaI(Tl) X線検出器では、おもに50KeV以上の高エネルギーX線もしくは $\gamma$ 線の検出に用いられている。50KeV以下でも検出できるが、シンチレーション効率が悪く、NaI(Tl)シンチレーターの場合光電子増倍管の量子効率を含めて、おおよそ1KeV当り約1個のシンチレーションを放射するだけであるため統計変動が大きくエネルギー分解能が悪く低エネルギーX線検出には使用されていない。しかし10KeV程度のX線を入射すると、シンチレーションを平均10個程度検出でき、その分最初の光子を検出するまでの時間はNaI(Tl)の残光時間250nsを光子の個数10個で割

った25 nsの時定数を持った指数減衰分布となり[52]、検出時間精度は半導体検出器よりも高くなる。銀のK線(25 KeV)の場合は放出されるシンチレーション数が25個程度になるため、最初のシンチレーションを検出するまでの時間は10 nsの時定数をもった指数減衰分布となる。生成するシンチレーション数が少ないため統計変動を伴っており、銀のK線を検出する場合は $25 \pm 5$ 個のシンチレーションとして考え、少なくとも20個のシンチレーションが得られるとすると、検出時間分布は12.5 nsの減衰時定数となる。このためコインシデンス検出の判定に25 nsの範囲を取るとすると、コインシデンス信号の90%以上のものが検出できることになる。

両検出器の出力信号は図4-1に示したような波形となっている。(a)はSi(Li)半導体検出器の出力信号を表わしており、電荷積算型出力のためX線を検出する度にそのエネルギーに比例した高さだけ上昇する階段状の出力信号である。この信号の立ち上がり時間は数100 nsある。積算し続けるとある規定値に達しリセットの動作をする必要があるため処理が複雑となる。(b)はNaI(Tl) X線検出器の出力信号で、立ち上がり時間が数nsと速い。これは光電子増倍管の出力であるため、このパルスの面積が入射X線のエネルギーに比例する。パルス自身の減衰時間は250 nsである。

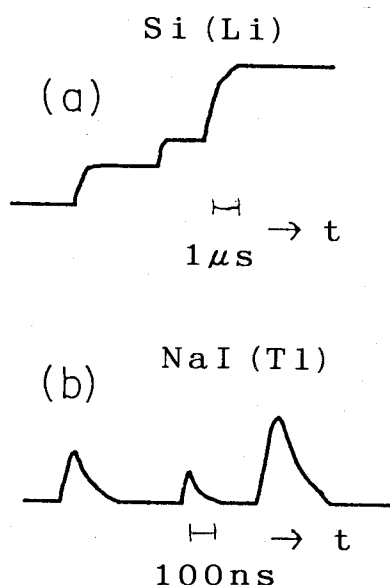


図4-1 X線検出器の出力信号。(a) Si(Li)半導体X線検出器の出力信号。通常積算型出力として用いている。立ち上がり時間数100 ns。(b) NaI(Tl)シンチレーションX線検出器。立ち上がり時間数ns。

Si(Li)半導体検出器はLiイオンを不純物として用いており、これをドリフトさせて真性半導体領域を広げている。このイオンは熱を加えるとすぐに移動するため、常時液体窒素で冷却する必要があるがNaI(Tl) X線検出器は常温で使用できる。

さらに入手可能なSi(Li)検出体は最大5 mm角であり、透過型電子顕微鏡で用いる場合背面散乱電子などの高速電子により損傷を受け特性が劣化してしまうため前方及び周囲にこの遮蔽部品を設置するため試料に近づけられず、検出効率としては0.1%が限界である。一方NaI(Tl)シンチレーターは最大50 cm角の単結晶から切り出せるため、検出面積の大きなものが容易に入手でき、検出効率を上げることができる。

ここでSi(Li)半導体検出器とNaI(Tl) X線検出器の比較をまとめると、表4-

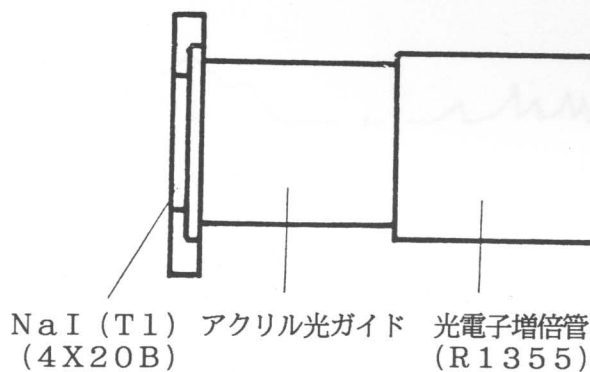


1のようになる。

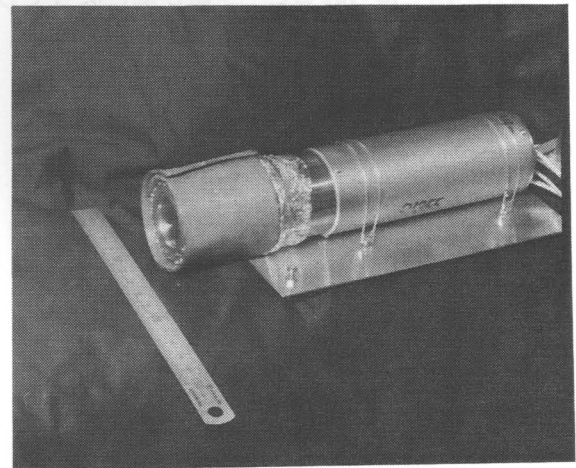
表4-1 Si(Li)半導体検出器とNaI(Tl)検出器の比較

	Si(Li)	NaI(Tl)
時間精度	>80ns	~20ns
検出効率	<0.1%	>5%
取扱の注意	液体窒素冷却	なし
出力信号	積分型階段波形	パルス信号
エネルギー分解能	良好(十数eV)	悪い(3keV(Fe:6KeV))

このようにエネルギー分解能以外はNaI(Tl)X線検出器の方が優れているため、これを用いてコインシデンス電子顕微鏡用X線検出器を試作した。



(a)



(b)

図4-2 試作したX線検出器。(a)模式図。(b)外観写真。アクリル光ガイドと光電子増倍管が鉛のシールドで覆われている。

試作したX線検出器を図4-2に示した。(a)は概略図で(b)はその外観写真である。NaI(Tl)シンチレータは4X20B(堀場製作所)のものを用いており、そこよりのシンチレーションを自作のアクリル製光ガイドで光電子増倍管に導入した。光ガイドは透明度の高いアクリルを削り出した後、耐水ペーパーで2000番まで全面に渡り研磨した。両端面は写真乾板のガラス上で研磨して、平面を出した。このあと3 $\mu$ m、0.5 $\mu$ mのアルミナ粉末で最終仕上げを行なった。光電子増倍管には時間応答の速いラインタイプのダイノードを10段もつR1355(浜松フォトニクス)を用いた。この光電子増倍管は光電面を曲面にするなど高速計測用のものでその出力信号の立ち上がりは2.2ns、光電面に光子が入ってから出力信号が出るまでの走行時間が29ns、この走行時間のゆらぎは0.65nsという特

性を持っている。コインシデンス計測に最も重要な時間精度はこの走行時間ゆらぎであるが、NaI (Tl) シンチレーターの減衰時間による揺らぎと比べて十分小さい。

#### 4-1-2 X線検出電子回路

X線のエネルギーはNaI (Tl) シンチレーターのシンチレーション数で置き換えられ、それを光電子増倍管で増幅した出力の総電荷量として与えられる。図4-3 (a) に示したような抵抗とコンデンサを用いたRC積分回路を用いて波形整形し、総電荷量と比例していると考えられるピーク値を用いる方法がとられている。しかし、これはRCによる積分時定数が光子の平均到着時間間隔に比べて大きい場合にしか適用できない。しかし積分時定数を長くすれば、積算後の波形が元の原点に戻るまでの時間も長くなるため、その間に次の検出信号がくるとその分かさ上げされたピーク値となってしまう。このため検出計数率を上げることができない。さらに、NaI (Tl) シンチレーターでは放射される光子数が数個程度と少ないため光電子増倍管の出力は (b) に示したような波形となり、同じ光子数でもその時々によってRC積分回路で得られるピーク値が個となってしまう。

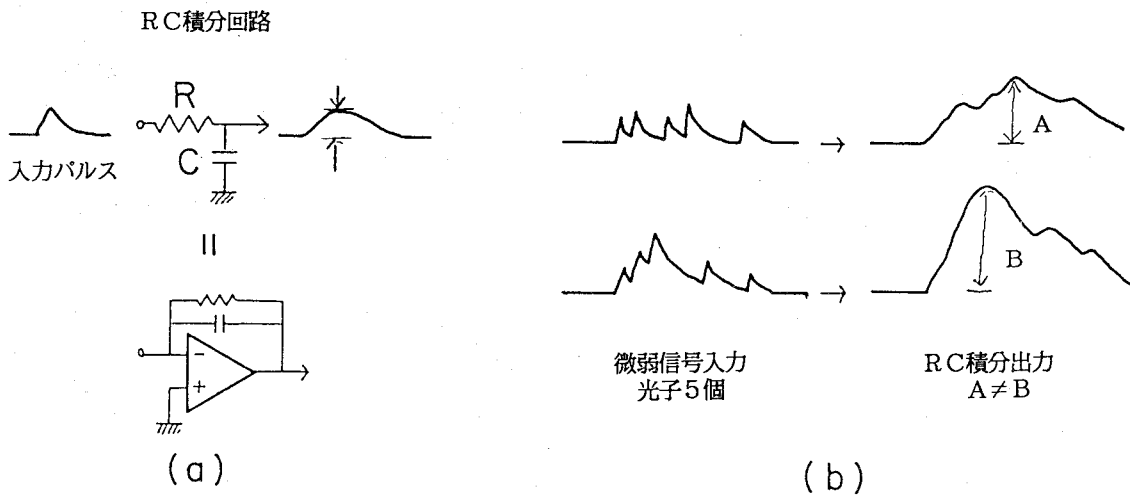


図4-3 RC積分回路による微弱信号入力に対する出力応答波形の波高値。(a) 入力信号がなめらかな場合の出力波高値は入力パルス面積にはほぼ比例する。(b) 微弱信号入力の場合、入力パルス面積が同じでも出力信号の波高値が異なる。

このため、X線検出用電子回路は図4-4に示したような演算増幅器を用いた積分を行なうことにした。演算増幅器はその帰還回路にコンデンサを挿入することにより極めて正確な入力回路の積分を行なうことができる。一般の計測においてはこの積分コンデンサーと並列に抵抗がつながれており、このCR回路の積分時定数を持った積分回路となっている。この抵抗をはずして用いるため、積分時定数は非常に大きくなり、理論上は無限大の時定数となり入力信号の積分値が得られる。実際にはコンデンサの漏れ電流が抵抗分となるため、無限大の積分時間にはならず、また演算増幅器の入力バイアス電流によりオフセットの加わった結果が出力される。このため、入力バイアス電流の低い演算増幅器ともれ電流の小さいコンデンサが要求される。演算増幅器にはバイアス電流の小さいFET入力のLF356を用い、積分コンデンサには200 pFのマイラーコンデンサを用いた。積分を実行するため入力波形が平均して0とな

る信号であればよいが、光電子増倍管の出力のように片側の極性のみの信号であると、一つの入力パルスに対する積分結果を得ることができない。このためコンデンサに並列にスイッチを設けている。通常はこのスイッチを閉じておき、積分コンデンサにたまっている電荷を消去し出力を0Vにリセットする。光電子増倍管よりの信号が到達する前にこのスイッチを開く。この時点より積分が開始され、光電子増倍管で光電変換された電流パルスを時間的に積分した出力波形が得られる。この出力波形は電流パルスの時間積分であるため、その高さが光電子増倍管で増幅された電荷量となる。

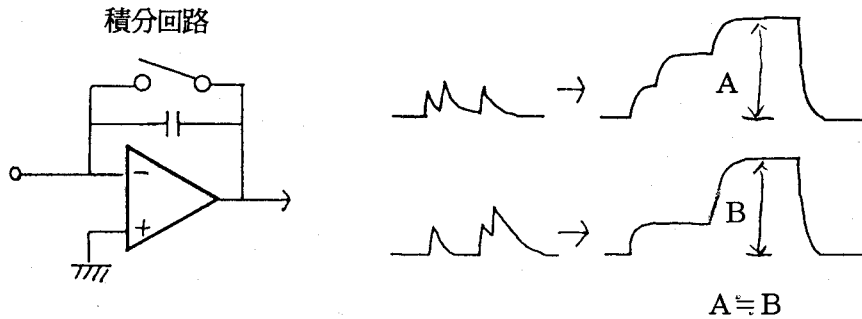


図4-4 積分回路による微弱信号入力に対する出力応答波形の波高値。入力パルスの形状によらずその面積に比例し波高値の出力が得られる。

この量は光電子増倍管で増幅された入射光子数に比例しているため、積分回路出力電圧を  $NaI(Tl)$  のシンチレーションがほぼ終了する  $600\text{ ns}$  後に計測する事により入射X線のエネルギーが得られる。その後再びスイッチが閉じられ積分コンデンサーにたまった電荷を消去し、次のパルスに対して準備する。スイッチは4本のショットキーダイオードのブリッジ接続で構成されており、その駆動には高速TTL (74AS04) とトランジスタ (2SA1015、2SC1815) で構成されている。トランジスタのPNPタイプの方はターンオン時間が  $5.6\text{ ns}$  程度でNPNの  $4.8\text{ ns}$  に比べて若干遅くなっている。この差はTTLによる論理回路の信号伝達部分に抵抗を直列に、また後段の入力にコンデンサを接続することによる遅延を用いて調整した。

この積分器を用いたX線検出器用のエネルギーとタイミングを取り出す回路を図4-5に示した。エネルギー分析には周波数応答の速さは基本的には影響しないため、光電子増倍管の陽極からの出力信号  $A_0$  は  $50\ \Omega$  同軸ケーブルで導入された後、 $220\ \Omega$  と  $100\ \text{pF}$  のRCによるローパスフィルターで高周波成分を除去した。これをDC~ $400\ \text{MHz}$  まで10倍の増幅率を維持できるプリアンプ (AD8001) によって増幅し遅延させて積分器に入力する (信号  $A_1$ )。遅延線は、ラッピング用の  $0.3\text{ mm}$  径の単線をポリエチレンで被覆して外径  $0.8\text{ mm}$  にした線をおよそ  $8\text{ mm}$  ピッチで2本捻り合わせた自作のツイスト線で特性インピーダンス  $104\ \Omega$  で  $1\text{ m}$  当り  $5\text{ ns}$  の遅延が得られる。これを  $10\text{ m}$  用いて  $50\text{ ns}$  の遅延を行った。遅延線の伝達特性は  $10\text{ m}$  で  $50\text{ ns}$  の遅延をかけた場合、入力パルスに立ち上がり  $0.3\text{ ns}$  の信号入力に対し、立ち上がり  $1.2\text{ ns}$  までなまる出力が得られ、 $400\ \text{MHz}$  程度までほとんど減衰しない。タイミングの検出には光電子増倍管の最終ダイノードに発生する信号  $D_0$  を用いた。各ダイノードでの増幅率はおおよそ4倍であるため、最終ダイノードには陽極出力の4分の3の逆向きの電荷が流れる。この電流をコンデンサを通して  $50\ \Omega$  の抵抗で電圧に変換し

増幅した。増幅は、帯域4GHzのトランジスタ構成した交流増幅器3段で構成されており、各トランジスタは高周波ノイズと増幅率の比が最低になるコレクタ電流となるようにバイアスされている。増幅された出力 $D_1$ はコインシデンス検出用の時間信号と、積分器のスイッチを開閉する信号とに分けられる。コインシデンス検出用の信号は時間精度が必要なため、時間遅れが波高値によらない波高弁別器、CFD（定比率型波高弁別器：Constant Fraction Discriminator）に入力される。CFDはORTECの584で、 $\pm 0.1\text{ ns}$ の時間精度を持っており、シングルフォトンを検出できるレベルに設定しておく事によりNaI(Tl)よりの最初のシンチレーションを時間精度よく検出できる（信号 $D_2$ ）。一方積分器のスイッチを開閉する信号は、スイッチの開閉によるリングングと積分入力信号が干渉しないように、できるだけ早めにスイッチを開くため単純な高速比較器MAX913に導かれる。MAX913は2つの入力信号を比較して5nsの遅延時間で大小判定結果を出力する（信号 $D_3$ ）。この信号を元に800nsのパルス $D_4$ を生成し、積分器の動作をスイッチした（信号 $D_4$ ）。コインシデンス検出用の信号はCFDの出力 $D_2$ を用いて生成されるが、NaI(Tl)のシンチレーションの様子によって複数回シングルフォトンの検出信号が現われる。このため信号 $D_4$ の立ち上がり時刻との時間関係がある範囲内にある時だけ出力を取り出し、これを600ns遅らせたパルスを検出時刻信号 $D_5$ とした。この信号はその時点での積分器出力 $X_E$ が希望するエネルギー範囲にあるかどうかを判定するウィンドウコンパレータの出力 $B_1$ でゲートされており、検出したいX線エネルギー範囲内の時のみ最終的な検出時間信号 $X_T$ が得られる。

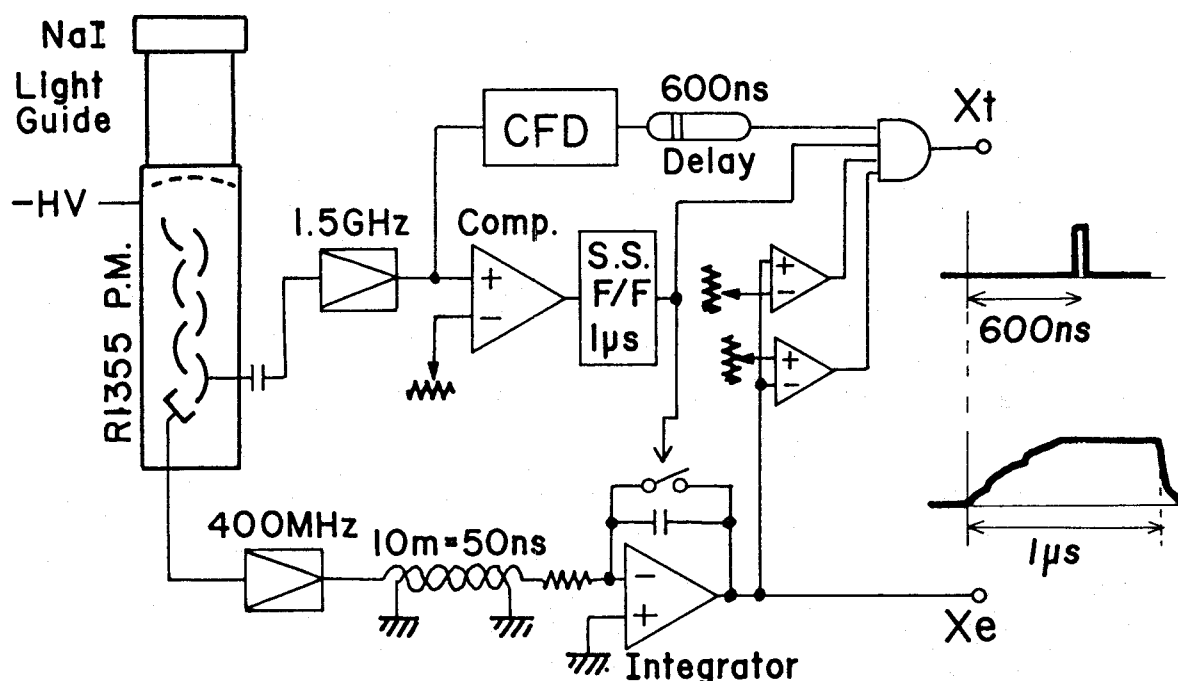


図4-5 X線検出系電子回路のブロック図。光電子増倍管の最終ダイノードより時間信号を取り出し、アノードの出力信号を積分する。

信号 $X_T$ は積分器出力 $X_E$ をコンピュータに取り込むためにA/D変換する際のトリガ信号としても用いられる。この信号 $X_T$ はNaI(Tl)の最初のシンチレーションを光電子増倍管が検出してからおよそ620 ns遅れて出力されるが、遅延素子や論理回路の遅延時間変動は電源投入後1時間たてば1秒間の計測で0.7 ns、24時間の計測で1.8 nsの範囲で安定していた。作成した電子回路の写真を図4-6に示した。

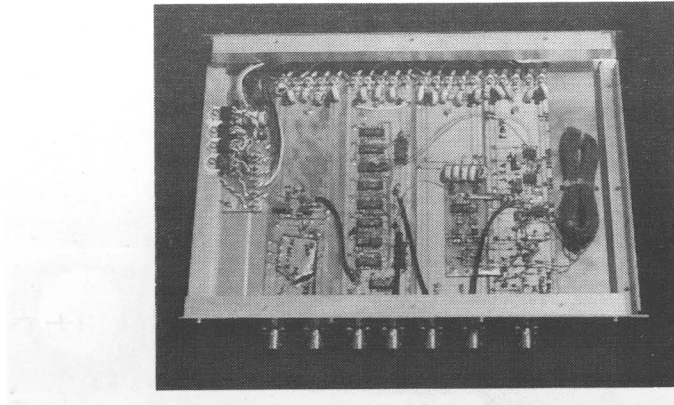


図4-6 試作したX線検出系電子回路。左より、電源、1.5 GHz高速プリアンプ、制御論理回路、積分器用アナログスイッチ制御論理回路、アナログ部(400 MHzプリアンプ、ディレーライン、積分器)。

#### 4-1-3 X線検出器によるスペクトル観察。

試作したX線検出器を電子顕微鏡の像観察室に取り付け観察室内に接地されているポインタ先端に試料を取り付け、電子線照射によるX線エネルギー分光を行なった。図4-7にその外観写真を示した。電子顕微鏡はJEM120CX(日本電子)を用いている。いくつかの試料を加速電圧を変えて電子を照射した時に得られたスペクトルを図4-8に示した。(a)はステンレスを20 kVの電子で照射したときに得られたスペクトルで、鉄の6.4 keV付近にピークが見える。Niの7.5 keV及びMnの5.3 keVは重なってしまいピークとして現われていない。(b)は真鍮を40 kVの電子で照射した結果で、Cuの8.04 keVとZnの8.63 keVが分離できていない。しかし(a)のピーク位置に比べて高エネルギーにピークが現われている。(c)はPbを60 kVで照射した結果で、10.55 keVのピークが現われている。(d)は半田を100 kVで照射した時のもので、Pb: 10.55 keVとSn: 25.19 keVのピークが明瞭に現われている。低エネルギー側のノイズに埋もれる形でSnのL線3.44 keVがかろうじて現われている。NaI(Tl)シンチレーターを用いているため、一般のEDXに用いられているSi(Li)半導体検出器によるスペクトルに比べてエネルギー分解能がかなり落ちてはいるものの単体試料であればX線エネルギーより識別はできる。

自作したX線検出系のエネルギー分解能測定のため、Feの放射性同位体が内殻電子捕獲によりMnに壊変する際に放出するMnの特性X線、5.99 keVを測定した。図4-9はその結果で、6 keVのところにピークが現われている。このピークの半値半幅は2.5 keVで測定したエネルギーとの相対値をとり~40%のエネルギー分解能が得られた。NaI(Tl)

1) シンチレーターのカタログデータでは50%となっており、この値より小さい値を得たことは、このX線検出系のエネルギー分解能が十分であることを示している。

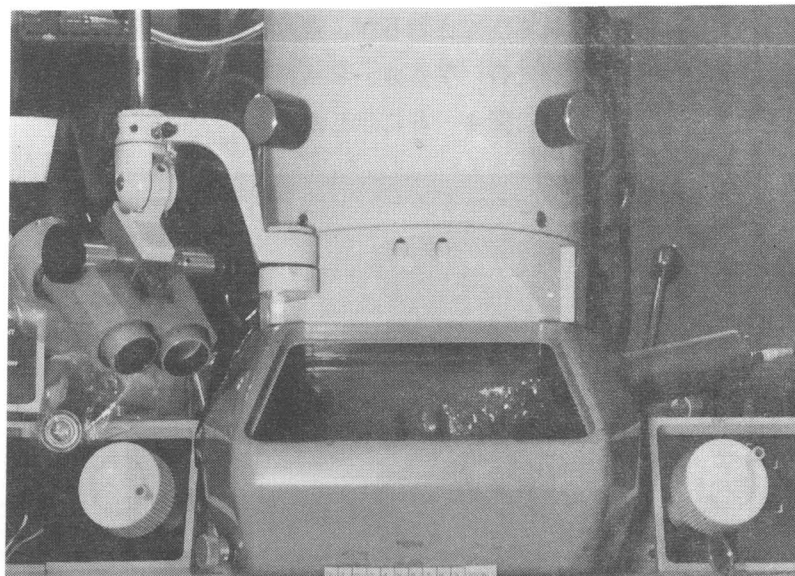


図4-7 JEM120CXに取り付けたX線検出器。電子顕微鏡の像観察室内にNaI(Tl) X線検出器を取り付けている。

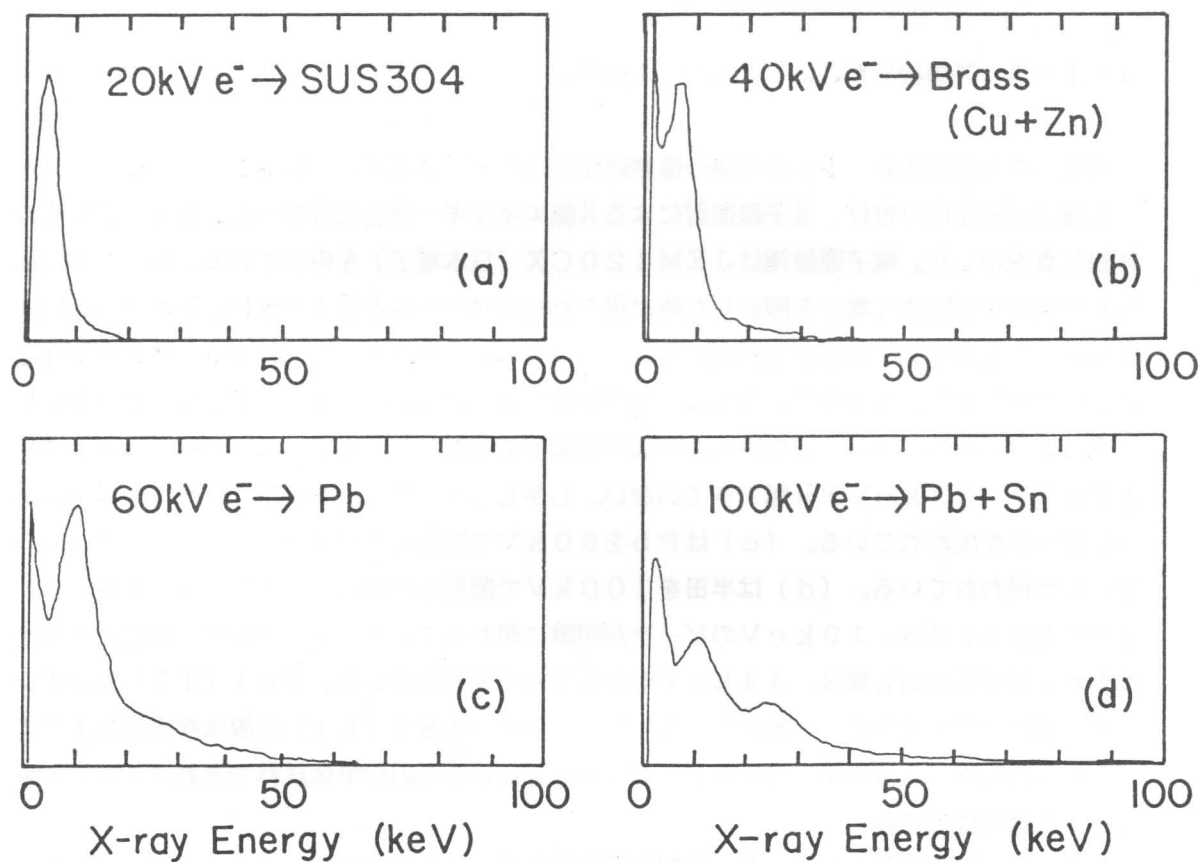


図4-8 試作したX線検出系による各種試料のX線スペクトル。(a) 20kVの電子をステンレス板(SUS304)に照射し、得られたX線スペクトル。Fe(6.4keV)。(b) 40kV→真鍮(Cu+Zn)、Cu(8keV)、Zn(8.6keV)。(c) 60kV→鉛、Pb(10.5keV)。(d) 100kV→半田(Pb+Sn)、Pb(10.5keV)、Sn(25.2keV)。

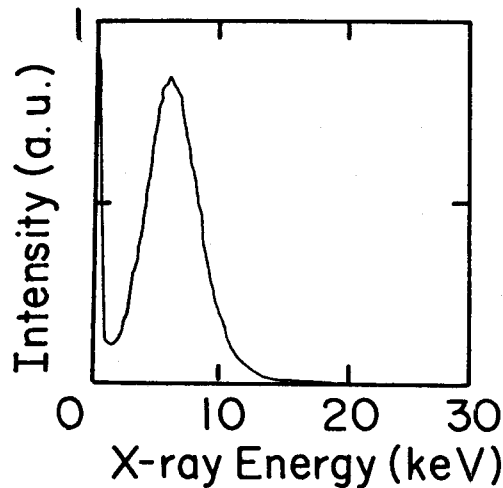


図4-9 Mn特性X線(5.99keV)の測定結果。半値半幅2.5keVのエネルギー分解能(40%)である。

#### 4-2 透過電子検出系の試作

透過電子検出器には減衰時間のきわめて短いP47蛍光粉末を用いた電子-光子変換を用いて電子による像を光による像に変換した後、位置分解能を持った光電子増倍管による検出器を用いた。X線検出系とほぼ同様な信号処理系を自作し、さらにその出力をA/D変換後コンピュータに取り込むことで電子到達位置の算出を行なった。本節ではこれらについて述べた後、いくつかの試料について像観察を行なった結果を述べる。

##### 4-2-1 PSPMによる透過電子検出器の試作

X線検出器と同様にコインシデンス電子顕微鏡に用いる透過電子検出器は時間精度が高く検出効率も高いもので、位置情報を取り出せる検出器が必要である。MCPとPSDによる検出が最も時間精度が高く、0.01nsの精度で検出できる。また1枚目のMCPの傾斜角度を調整することにより検出効率を高めることもできる。しかしX線検出器に用いられているNaI(Tl)シンチレータによる時間変動が大きいため、電子検出系の時間精度をそれ以上高めても全体として時間精度が向上しない。またコインシデンス電子顕微鏡の開発段階であるため、電子顕微鏡を頻繁に大気にさらすため、MCPでは劣化の進行が速まる。そこで本研究では電子到達位置検出器には密閉されている位置敏感型光電子増倍管(PSPM: Position Sensitive Photomultiplier)を用いた。

PSPMはガラス容器内に封じ込められており、取扱が容易で太陽光線の様な強い光を当てなければ特性の劣化は少ない。この光電子増倍管は3-4節で述べたように、ワイヤーを並べたアノードを2組直交する用に配置したもので、メッシュ状ダイノードにより光子の位置情報を保ったまま増幅検出するものである。使用したのはR2487-02(浜松フォトニクス)で有効検出面積がX方向が60mm、Y方向が55mmであり、アノードワイヤー数はX方向18本、Y方向16本である。電流増幅率は $1.0 \times 10^5$ で、電子走行時間14ns、走行時間広がり1nsである。空間分解能は入射光子の個数により変わるが、500個の光子を入射した場

合、検出される位置の広がり半値全幅で0.3mmである。

このPSPM上に蛍光粉末を塗布し、電子を光子に変換する事で電子の到達位置検出器とした。時間精度はNaI(Tl)シンチレーターの残光減衰時間と時間精度の関係と同様に考えられ、塗布する蛍光粉末の残光時間の短いものが求められる。残光時間が10nsを切るような高速のシンチレーターとして、アントラセン結晶やYAGの結晶があるが、大型の結晶を得ることがむずかしく、電子-光子変換効率も100kVの電子1個に対して20~30個程度の光子が得られる程度である。一方ブラウン管や走査型電子顕微鏡の二次電子検出などに用いられている蛍光粉末は変換効率が高く、粉末状のものであるため取扱が簡単である。この中のP47(Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce)蛍光粉末は変換効率が300近くあり、残光減衰時間が80nsと短いため本研究ではこれを採用した。図4-10にこのP47蛍光塗料を塗布したPSPMの外観写真を示した。

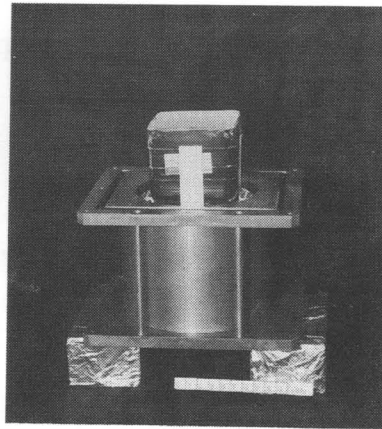


図4-10 P47蛍光粉末を塗布したPSPM (位置敏感型光電子増倍管)

#### 4-2-2 電子位置検出系電子回路

PSPMからの出力は位置情報としてアノードを抵抗で接続した両端に発生する信号強度差を用いて算出される。図4-11(a)に示したように、中央で発生した光電子は広がりながら増幅され各アノードワイヤーに到達する。到達した電子は左右の取り出し電極間との抵抗に反比例した量で別れ取り出し電極A及びBに到達する。(b)図に示したように、右寄りの位置で発生した光電子はアノードワイヤー上で分かるときの、右端子に向かってより多くの電子が流れ込み、左右の電極へ流れる電流に差が生じる。中心から左右両端への距離を1とし、光子発生位置をxとした場合、左右両端への抵抗 $R_L$ 及び $R_R$ はそれぞれ係数aを用いて

$$R_L = a(1+x) \quad , \quad R_R = a(1-x) \quad (4-1)$$

と表わされる。左右へ流れる電流量 $I_L$ 及び $I_R$ は入射光子数nと光電子増倍管の増倍率の積mを用いて



$$I_L = \frac{anm}{R_L}, \quad I_R = \frac{anm}{R_R} \quad (4-2)$$

となる。左右両端子に発生する電圧 $V_L$ と $V_R$ は、出力インピーダンスを $Z$ とした場合これらの電流に $Z$ をかけた値となる。この出力電圧より光子の発生した位置 $x$ を求めるには次のような式を用いれば $Z$ 、 $a$ 、 $n$ 、 $m$ の位置によらない係数は消去できて入射光子数に関係せず求めることができる。

$$x = \frac{V_R - V_L}{V_R + V_L} \quad (4-3)$$

この演算は割り算を含むため電子回路によるアナログ演算では周波数応答が悪く、また出力電圧にオフセットが加わった場合に対応できないためA/D変換したのちコンピュータで演算することとした。このため電子検出系の電子回路はX線検出系とほぼ同様な回路構成とした。図4-12に回路図を示した。異なっているのはアノードよりの信号が4本並列に処理される点と、タイミング信号 $E_T$ を送り出す判断に4つのアノード信号の合計値を用いている点である。図4-13にその写真を示した。作成した透過電子検出用電子回路の時間精度は電源投入後1時間たてば、数秒の範囲内で0.8 ns、24時間の範囲で、1.7 nsのゆらぎを持っていた。

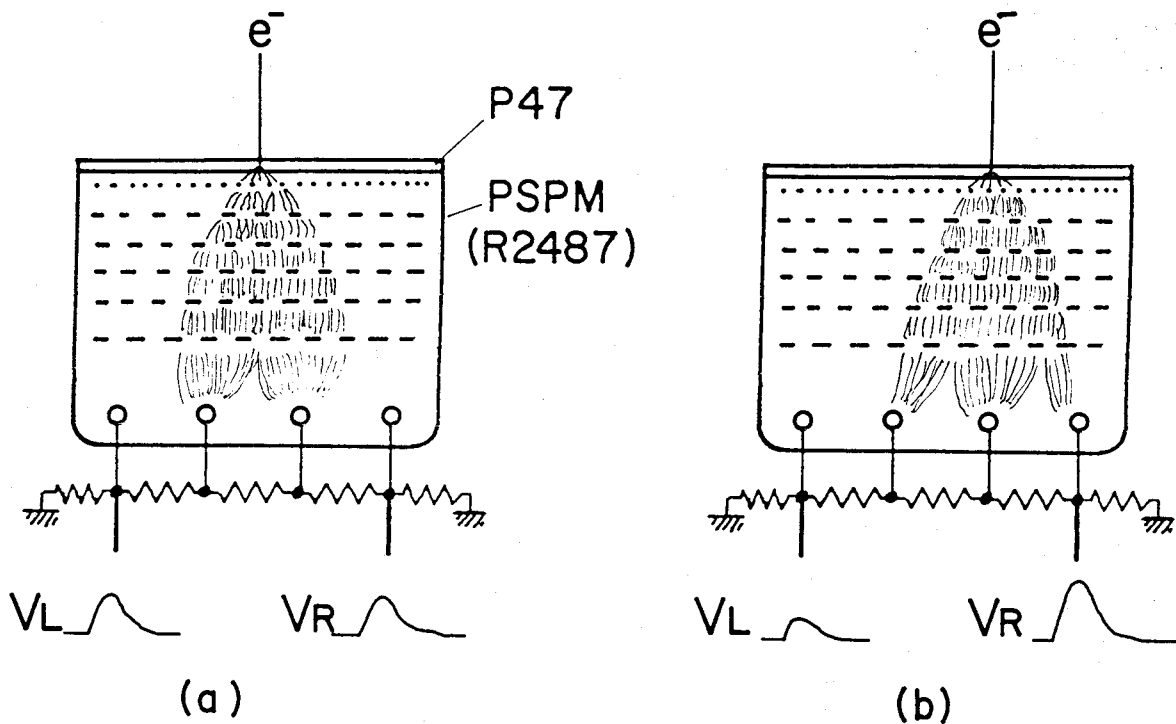


図4-11 PSPMによる位置検出原理。(a) 中央入射の場合、左右の検出信号は同じ。  
(b) 右寄りの入射では右側出力が強い。

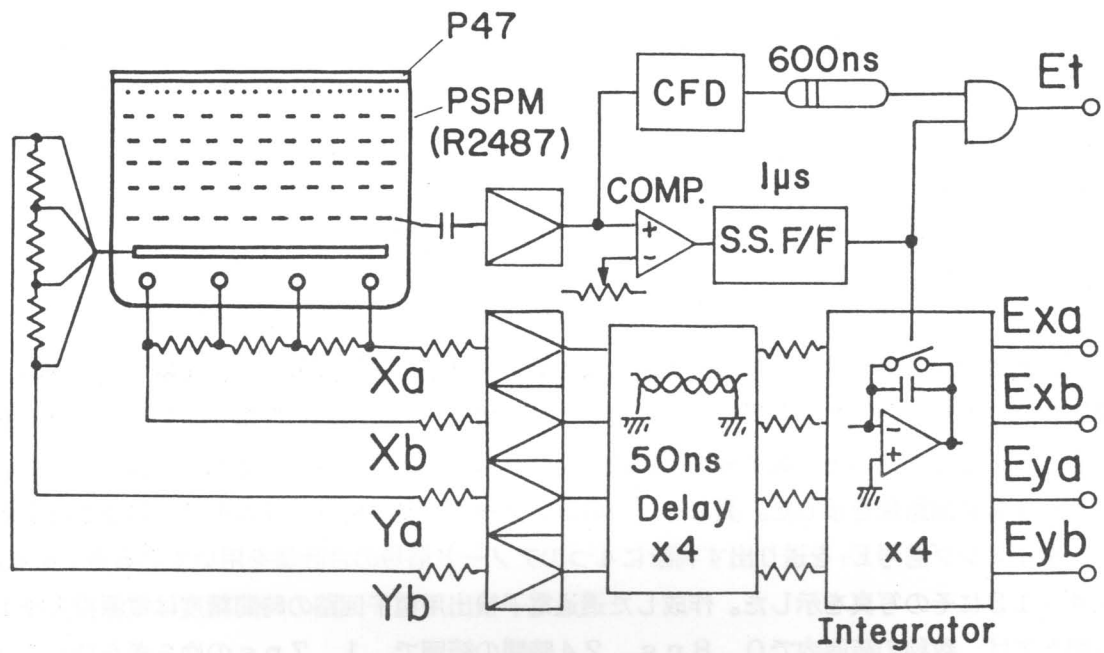


図4-12 電子位置検出系電子回路ブロック図。PSPMの最終ダイノード電極信号を検出時間信号とし、マルチワイヤー陽極を抵抗で接続した両端の信号 $X_a \sim Y_b$ の4つを独立に増幅、遅延して積分する。

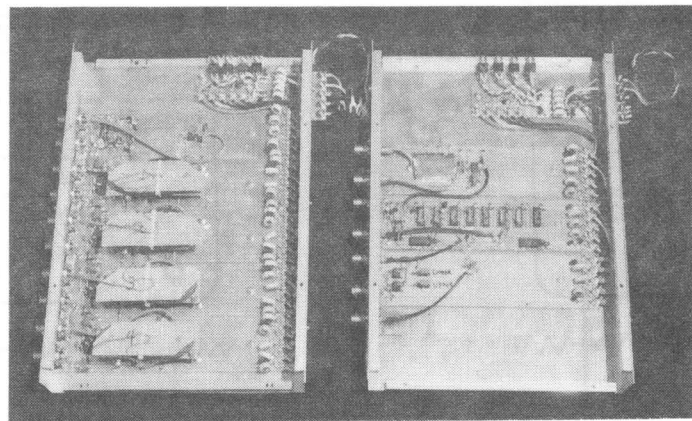


図4-13 試作した電子位置検出系回路。左側は位置検出用アナログ系回路、右は時間検出及び制御論理回路。

#### 4-2-3 電子線検出器による像観察。

試作した透過電子位置検出系を用いて実際に電子顕微鏡像観察を行なった。PSPMは図4-14に示したように電子顕微鏡のカメラ室の下に取り付けた。まず空間分解能を調べるため、電子線を細く絞ってその像を取り込んだ。図4-15 (a) がその結果で、電子の加速電圧は60 kV、電流は $8 \times 10^{-15}$  A電子の個数になおして $5 \times 10^4$ 個/秒で、照射スポット径は像観察室の蛍光スクリーン上で0.1 mm以下の大きさの時のものである。取り込みは約20秒で、100万個の電子で得られた像である。この取り込みデータをメッシュ表示したものが (b) 図である。このスポット像の半値全幅をとると0.8 mmになり、分解能と発生光子数が逆比例の関係にあるとすれば電子1個当たり約190個の光子が得られていることになる。

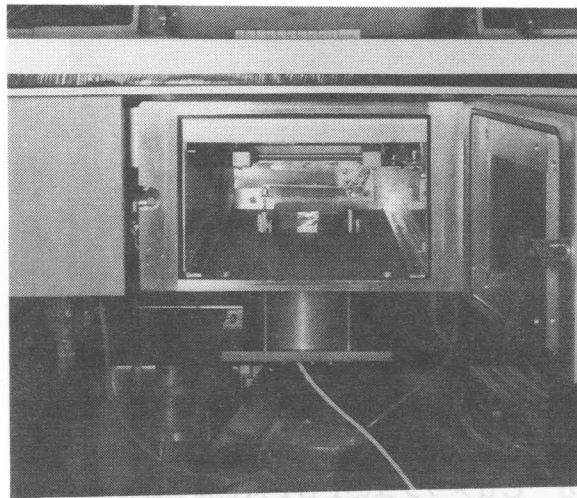


図4-14 JEM120CXのカメラ室に取り付けたPSPM。

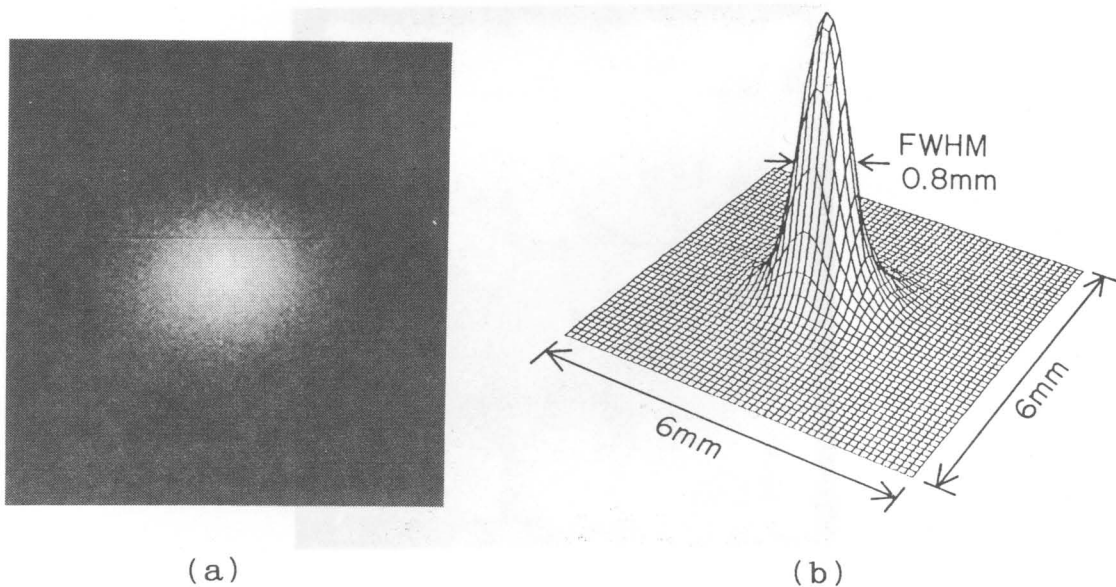


図4-15 PSPMによるスポット像観察。電子線を0.1 mm以下に絞ってPSPMを照射し、試作した位置検出系により観察した像。(a)は濃淡表示したもので、(b)は立体表示したもの。半値全幅で0.8 mmの分解能を得た。

画像として銅のメッシュを低倍率で観察すると図4-16に示した結果が得られた。メッシュの右半分がやや暗いのは個の部分にマイクロメッシュと金の薄膜が乗っているためである。マイクロメッシュを観察した場合、コントラストが弱いことと1画素当たり15個程度の電子しか入っていないため、5点平均によるスムージングとコントラスト強調処理を施したものを図4-17に示した。ノイズがまだ多いがマイクログリッドのホールが見られる。

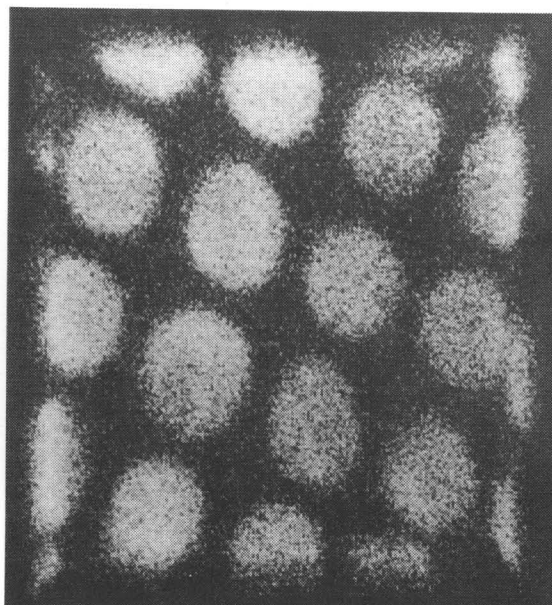


図4-16 CuメッシュのPSPMによる観察像。

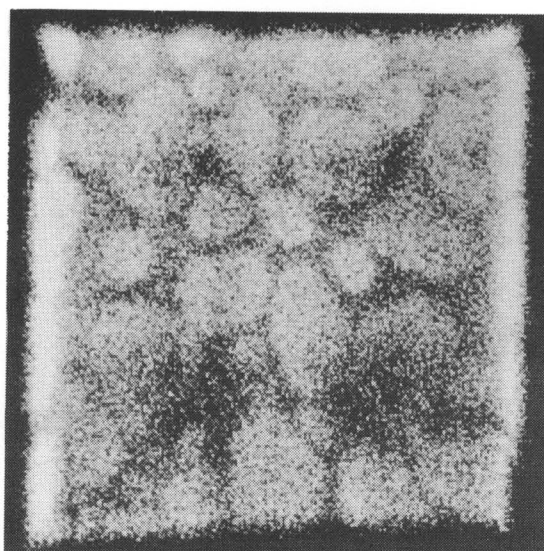


図4-17 マイクログリッドのPSPMによる観察像。

また金の薄膜を照射し、結像系を用いずに直接得られている回折像を図4-18に示した。この像はすべてスポットを観察した条件と同じ電流量で得られており、この回折像も毎秒5万個の電子100万個で得られている。この電流量は平均して電子が20マイクロ秒に1個検出されている状態であるため個別に検出した結果であるといえる。つまり電子を粒子として検出しているにも関わらずこのような回折像が得られることは電子が波動としての性質も持っていることを示している。

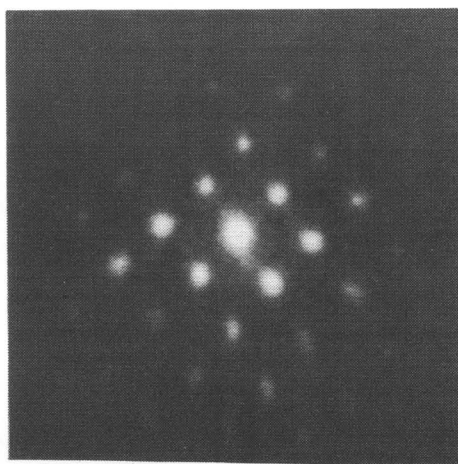


図4-18 Au(100)の回折斑点をPSPMで観察した像。

### 4-3 コインシデンス計測系

X線検出と透過電子検出が時間相関を持っているかどうかを調べなければコインシデンス電子顕微鏡が実現できるかがわからない。この時間相関をまず計測し、さらにコインシデンス像を得るためにコンピュータと接続するシステムを開発した。

#### 4-3-1 X線検出と透過電子検出の時間相関測定

まず試料として図4-19に示した様なものを用意した。100 $\mu$ mのステンレス板(SUS304)に10mmの穴を開け、そこに厚さ200 $\text{\AA}$ のコロジオン薄膜を張り、半分だけ銀を1000 $\text{\AA}$ 蒸着したものをを用いた。これをX線検出器を設置した像観察室内に置いた。また透過して電子が下方で生々するX線が検出されないように10mm厚の鉛板で遮蔽を行なった。この試料に細く絞った電子線を照射し、コロジオン薄膜による時間差測定と電子照射位置を変えることにより銀薄膜による時間差測定を行なった。まずX線エネルギーの分析を行なった結果を図4-20に示した。(a)は銀薄膜を照射した時のX線エネルギー分布でバックグラウンドが大きいものの銀のK殻励起による特性X線が25keVに明瞭なピークとして得られた。この時電子線のエネルギーは100keVで、照射電子は推定で毎秒 $10^8$ 個、計測時間は3秒である。次に同様の条件で電子照射位置をコロジオン薄膜だけの部分にしたときに得られたスペクトルが(b)である。銀の特性X線は検出されていない。また銀薄膜では存在した大きなバックグラウンドも無いため、このバックグラウンドは銀による制動輻射によるものと思われる。試料を光軸上からはなして何も無い状態で計測したX線スペクトルを(c)に示した。これはコロジオン薄膜を照射した結果とほとんど変わらなかった。コロジオン薄膜が薄いために、X線はほとんど生々されていない結果である。また電子照射量を二桁ほど下げて毎秒 $10^6$ 個にして、計測時間を200秒にした結果を(d)(e)及び(f)に示した。照射電子数を下げたことによる影響は3keV以下の低エネルギー領域で現われているが、それ以外の領域ではほとんど変化していない。

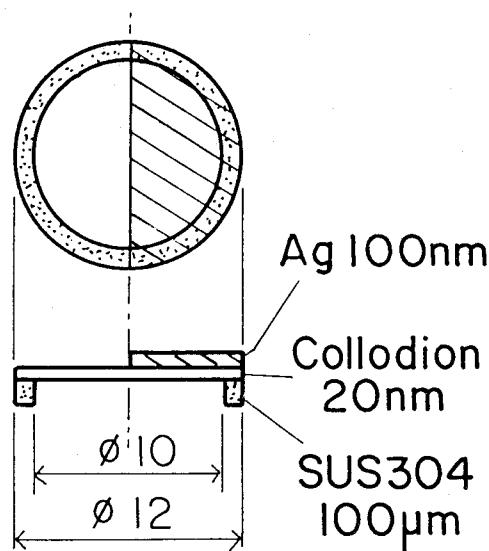


図4-19 実験に使用した銀薄膜試料。100 $\mu$ mのステンレスリングに20nm厚のコロジオン膜を張り、片側だけ銀を100nm蒸着した。

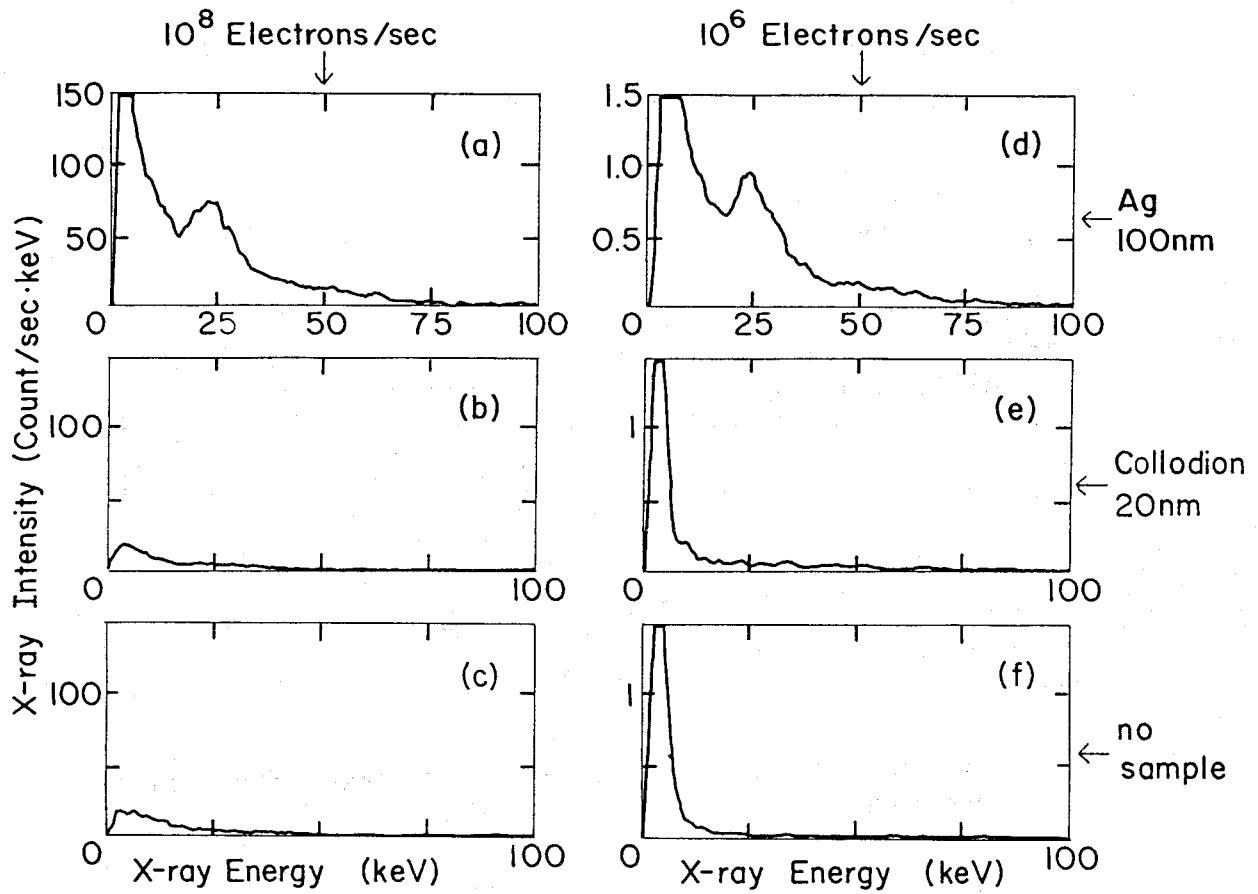


図4-20 銀薄膜試料のX線スペクトル。(a) (d)は銀薄膜部分を100 kVの電子で照射したときのスペクトル。(b) (e)はコロジオン膜部分を照射したときのもの。(c) (f)は試料をはずしたもの。また(a) (b) (c)は毎秒 $10^8$ 個の電子照射を行い、(d) (e) (f)は毎秒 $10^6$ 個の電子照射。

この試料を用いてX線検出と電子線検出の時間相関を測定した。測定は試作したシステムにより出力されるX線検出タイミング信号 $X_T$ と電子検出タイミング信号 $E_T$ との時間差を図4-21に示したように時間差を波高値に変換して出力するTAC (Time to Amplitude Converter) とマルチチャンネルアナライザー (MCA) を用いて測定した。X線検出タイミング信号をスタート信号とし、電子検出タイミング信号を原点を移動させるために20 mの50  $\Omega$ 同軸線で100 ns遅延させた信号をストップ信号としてその時間差を計測した。X線は図4-20に示したX線スペクトルより判断して15 keVから30 keVの間にある場合のみX線検出タイミング信号を出すように設定した。透過電子検出タイミング信号は電子を入射していない時に10 c/sの検出レートになるようにディスクリミネーションレベルを設定した。この検出レートは光電子増倍管のダークパルスや宇宙線による発光で生じている値である。

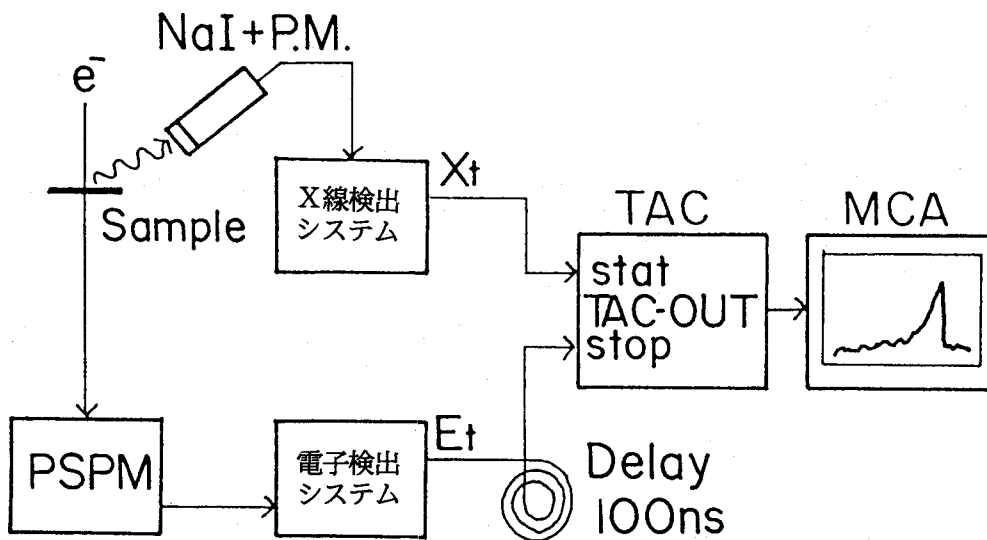


図4-21 時間差測定実験の概略図。X線検出システムと電子検出システムの検出信号時間差をTAC(Time-to-Amplitude Converter)で計測する。

加速電圧100 kVの電子を毎秒 $2 \times 10^5$ 個 $= 32$  fAで、10時間照射した。図4-22に測定結果を示した。(a)は銀薄膜部分を照射した時に得られた時間差スペクトルで、(b)はコロジオン薄膜部分、(c)は試料をはずした時でバックグラウンドに相当する。時間軸上で右に行くほどX線を検出してから長い時間を置いて電子が検出されることになる。また100 nsの遅延を電子検出信号に対して加えているため、表示の際に時間軸目盛りをずらしている。(a)の銀による時間差スペクトルでは23 nsの位置に明瞭なピークが現われており、このピークがコインシデンスを表わしている。23 nsの時間差は各検出系による遅延時間の差でコインシデンス計測には影響しない。このコインシデンスピークの形状が左右非対称な形になっているのはシンチレーターと蛍光粉末の減衰時間の違いによるもので、左側はNaI (T1)シンチレーターによる減衰を示しており、減衰時定数になおしておよそ14 nsである。また右側の減衰時定数は3 nsとなり、蛍光塗料P47の減衰によるものと思われる。X線検出系及び電子検出系の電子回路により生じる時間ゆらぎがそれぞれ1.8 nsと1.7 ns、光電子増倍管の走行時間広がりそれぞれ0.65 nsと1 nsであるため、全検出システム



で合計すると5.15 nsすなわち約±2.6 nsの精度となる。これを差し引くと左の減衰時定数は11.4 nsで250 nsの減衰を持つNaI (T1) シンチレーターから25 keVのX線により約22個の光子が放出されていることとなる。NaI (T1) シンチレーターと光電子の組合せでは1 keV当り1個の光子が検出されるため、自作のアクリルによる光ガイドを取り付けた影響は12%程度の減少にとどまっていることがわかった。一方右側の減衰時定数は1.4 nsとなり、P47の残光時定数が80 nsであることより電子1個当りおよそ60個の光子が検出されていることになる。電子位置検出器のスポット観察より得られた値が電子1個当り190個の光子が検出されていることになり食い違いますが、おそらく光電子増倍管の検出信号をRC積分回路による取り出しではなく、コンデンサによる正確な積分を行なったことによる位置信号の精度が向上しているためだと考えている。総合すると、X線検出系の時間精度はほぼ設計通りの値で、電子位置検出系の時間精度はそれを十分に上回っていることがわかった。図4-22 (b) はコロジオン薄膜部分を照射した結果得られた時間差分布であるが、これは (c) の試料がない場合の分布とほぼ同じである。これら二つの場合、先の図4-20に示したX線エネルギースペクトルの測定結果より銀薄膜照射時に比べてほとんどX線が発生していないにもかかわらずある程度のコインシデンスピークが存在している。このピークは電子がPSPMの蛍光塗料に到達したときに放出する制動X線が電子顕微鏡内部で反射あるいは蛍光X線を励起し、それらがNaI (T1) シンチレーターに入射したためであると考えている。このようなX線は通常の測定では強度が非常に弱いため、エネルギースペクトル上に現われてこないが、コインシデンス計測が大きなバックグラウンドの中にある微弱な信号を検出することができるため、時間差分布の中にコインシデンスピークとして現われてきている。この様な試料と関係しない部分で発生する同期した信号は極力検出しないように計測システムを構築する必要があることがわかった。しかし逆にこの結果よりコインシデンス計測をしていることが確認できた。

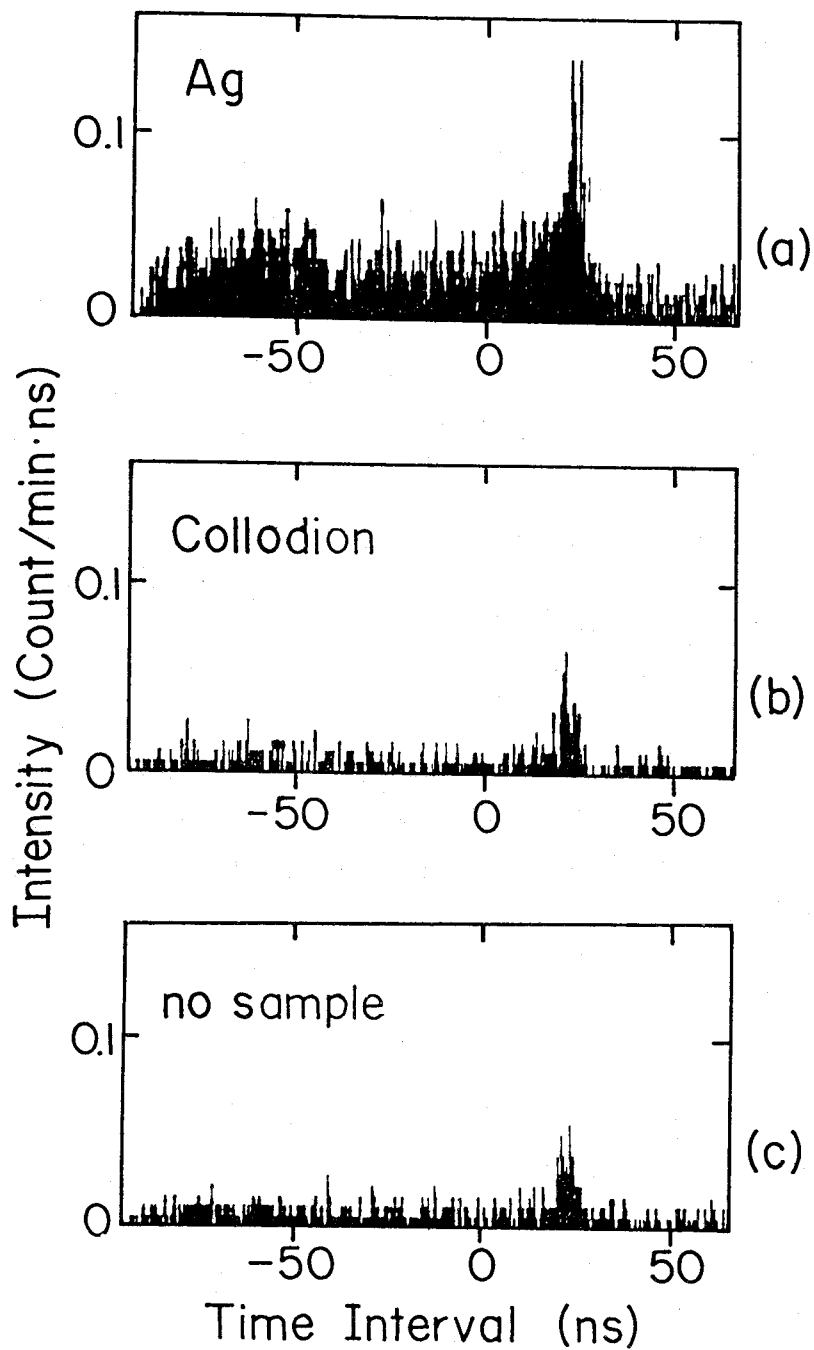


図4-22 X線と透過電子の検出信号時間差分布。(a) 銀薄膜を100kVの電子で照射。(b) はコロジオン膜、(c) は試料をはずしたときのもの。

#### 4-3-2 コインシデンス像取り込み用電子回路の開発

X線と透過電子との時間差測定によりコインシデンスを起こしていることが確認された。そこでコインシデンスを起こした透過電子の位置情報によるコインシデンス像取り込みシステムを設計試作した。コンピュータに取り込んだデータを後で分析する事ができるように、コインシデンスを生じた位置信号のみをコンピュータに取り込む方式ではなく、ある時間範囲内でX線と電子がどちらも検出された場合に、そのX線のエネルギー、電子の到達位置を示す4つの位置信号、X線と電子の検出時間差という6個のデータを一組とし、コンピュータでファイルに貯めて行く方式をとった。計測終了後にこのデータファイルから6個のデータを分析する事により、あるエネルギー範囲を持ったX線が検出されてから透過電子がある時間差範囲で検出されている組を選びだし、その電子の到達位置を表示する事ができる。また特定範囲内に到達した電子が生成したであろうX線のエネルギー分布等も表示することができる。もちろん計測中に銀の特性X線に相当するエネルギーを持ったX線を検出し、これとコインシデンスと見なせる範囲内の時間差で検出された電子の位置を随時表示することもできる。このような機能を持った回路を図4-23に示した。

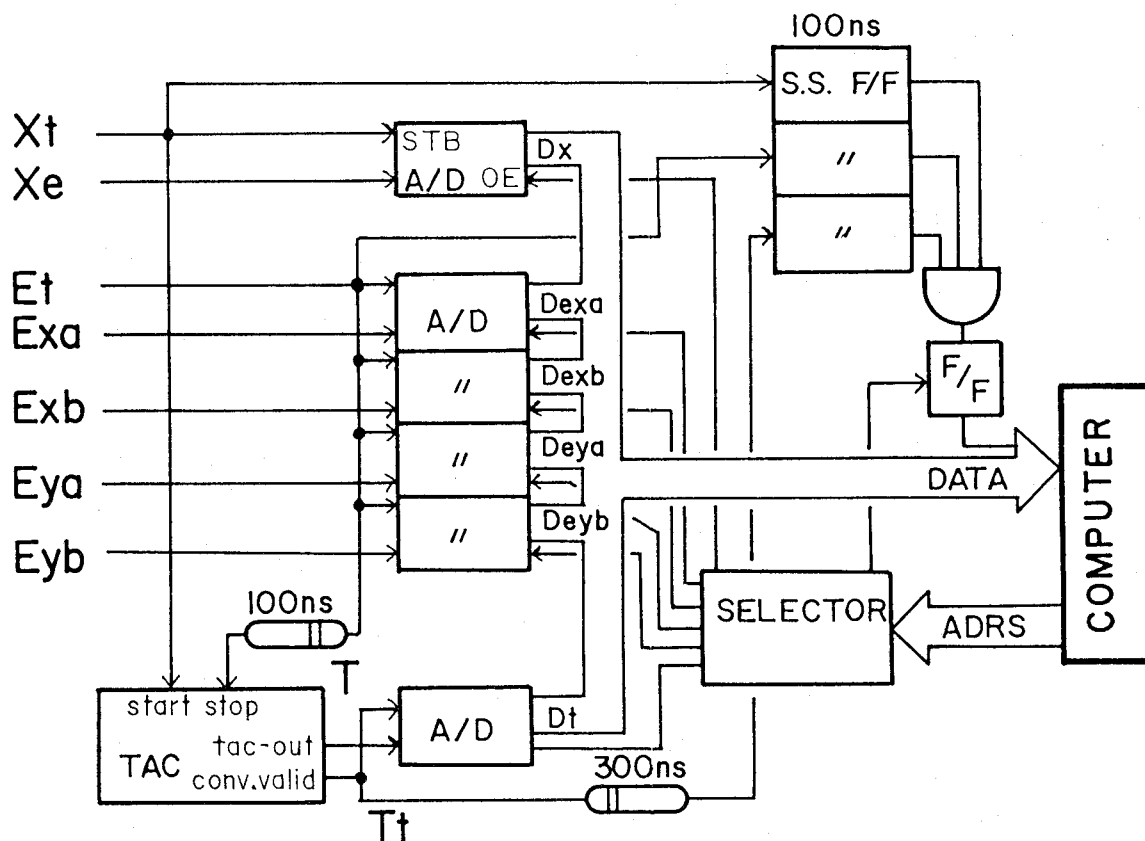


図4-23 コインシデンス検出システムブロック図。X線検出タイミング信号Xtと電子検出タイミング信号EtはTACによりパルスに変換されその波高値をA/D変換する。X線エネルギー信号Xe及び電子位置検出信号Exa~EybもそれぞれA/D変換される。XtとEtが±100ns以内で同時に検出されるとデジタルデータをコンピュータが読み込む。

この回路は6個のA/D変換器、コンピュータインターフェース、これらを制御するスローコインシデンス部分より構成されている。X線エネルギー信号 $X_E$ はその検出タイミング信号 $X_T$ をトリガーとしてA/D変換される。4つの透過電子位置情報信号 $E_{xA} \sim E_{yB}$ も同様に電子検出タイミング信号 $E_T$ をトリガーとしてそれぞれA/D変換される。またそれぞれの検出タイミング信号は $X_T$ はTACのスタート入力へ、 $E_T$ は10mの50 $\Omega$ 同軸線による100ns遅延された後ストップ入力へ接続されており、時間差-電圧変換された信号TはTACの出力する変換終了信号の立ち上がりをトリガーとしてA/D変換される。これらのA/D変換されたデジタルデータをコンピュータに読み込ますか捨てるかを判断するのがスローコインシデンス部分である。この部分はX線検出タイミング信号 $X_T$ と電子検出タイミング信号 $E_T$ が $\pm 100$ ns以内で同時に検出されたかどうかを判断し、さらにTACの変換終了変換終了信号が立ち上がっている場合のみコンピュータへデータが揃ったことを知らせ、読みだしを促すように動作する。またコンピュータからの指令によってスローコインシデンス部分を動作しないようにし、X線エネルギー、電子検出位置、時間差についてそれぞれ単独にA/D変換して読み込むこともできるようにした。作成した回路の写真を図4-24に示した。この回路を用いたコインシデンス像実験は次の5章で述べる。

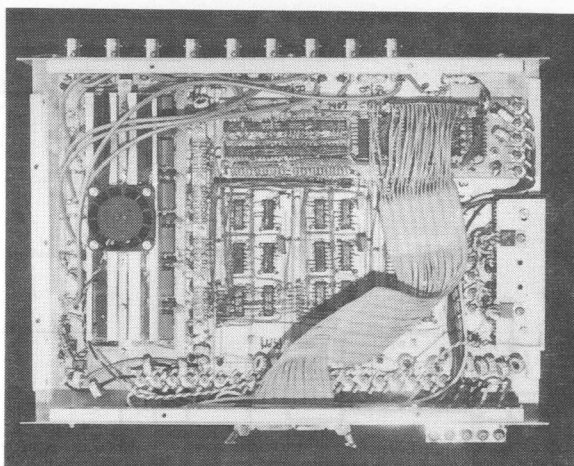


図4-24 試作したコインシデンス検出回路。

#### 4-4 結言

コインシデンス電子顕微鏡に必要な構成要素であるX線検出系、透過電子検出系、及びコインシデンス検出システムを試作した。X線検出系は試料の銀の有無を十分に判断できるエネルギー分解能を持っており、透過電子検出系では0.8mm程度の分解能ではあるが、画像として認識できる。またX線と電子の検出時間差を測定した結果コインシデンスピークが現れ、また通常では計測にかからないほど小さい周辺からのX線を検出できてしまったため、コインシデンス計測が行なわれていることがわかった。時間精度に関してはX線検出器に用いたNaI(Tl)シンチレーターの残光減衰時間による変動11nsが最も大きく透過電子電子検出器及び周辺電子回路による変動を含めて17nsとなった。このコインシデンス計測システムを用いてコインシデンス像の取り込みを行なうことが可能となった。

## 第5章 コインシデンス電子顕微鏡像

X線検出器の分解能がエネルギー比で40%であるため、バックグラウンドと区別できるように銀のK殻励起による特性X線 [ $K\alpha=22.1\text{ keV}$ 、 $K\beta=24.9\text{ keV}$ ]、を用いてコインシデンス検出による像観察を行なった。本研究では電子光学系は電子線の照射に用いて、結像系を用いない透過強度像で実験を行なった。

### 5-1 銀薄膜の投影像の観察 (I)

PSPMを銀薄膜試料の下方30cmの位置に設置してコインシデンス像検出を試みた。この距離は透過電子がPSPMに入射する際に放出する制動輻射をX線検出器がほぼ検出しないようにした距離である。コインシデンス検出の場合、ほんの僅かでも時間相関の強い目的とするもの以外の信号があればそれを検出してしまうためである。

#### 5-1-1 銀薄膜試料のコインシデンス像観察

銀薄膜を絞らない電子線で照射し、発生する銀の25keV特性X線と透過電子のコインシデンス検出を行ない、X線を励起した電子のみによる像を観察した。実験構成は図5-1に示したように、像観察室に試料を置きX線を検出し、透過した電子はカメラ室にPSPMを用いた電子位置検出器を置く構成である。試料は時間相関測定を行なった図4-19に示したものと同じで、10mmの穴を開けたステンレス板に、200Åのコロジオン膜を張り、半分の領域だけ銀を1000Å蒸着したものをを用いた。コインシデンス検出システムは図5-2のように接続している。

100kVで加速した電子を直径7mmのビームになるように照射した。照射強度は毎秒 $3 \times 10^4$ 個で60時間測定を行なった。長時間の測定であるため室温や電源電圧の変動による電子照射量の変動を押さえるため、PSPMによる電子検出計数率で電子銃のフィラメント加熱電流を制御することにより一定の電子検出係数率が得られるように制御回路を設けた。X線スペクトルと時間差分布を図5-3に示した。(a)及び(b)は作成したコインシデンス検出システムにおいて得られた全情報で表示したX線スペクトルと時間差分布である。すなわちX線と電子が $\pm 100\text{ ns}$ の範囲内で同時に検出された場合の結果である。(a)には銀のX線を示すようなピークは現われていない。(b)ではコインシデンスピークが現われている。計測したデータファイルよりこのコインシデンスピーク内に相当する時間差(25ns~45ns)を持ったデータセットのみでX線スペクトルを表示したコインシデンスX線スペクトルを(c)に示した。また(a)において銀の特性X線の現われるはずであるエネルギー(20keV~30keV)をもったデータセットのみによるコインシデンス時間差分布を(d)に示した。(a)と(c)を比べると、およそ8keV以下の低エネルギー側でX線スペクトルが大幅に除去されているのがわかる。このことはコインシデンスを生じる電子は低エネルギーのX線を発生する確率が小さいことを示す。言い替えると、コインシデンスピークは8keV以上のX線を発生させた電子によるものが多いことになる。(b)と(d)を比較してみると、全体で強度は小さくなっているが、バックグラウンドとコインシデンスピークとの比を見ると、

明らかにX線エネルギーに制限を加えた（d）の方が大きい。バックグラウンドはミスコインシデンスによるものと考えられ、X線の有効検出エネルギー領域を狭めることにより減少する。一方真のコインシデンスがそのX線エネルギー領域内で得られるならばこれは減少しないことになる。（b）と（d）の時間差分布の形状の違いはこの理由によるものである。

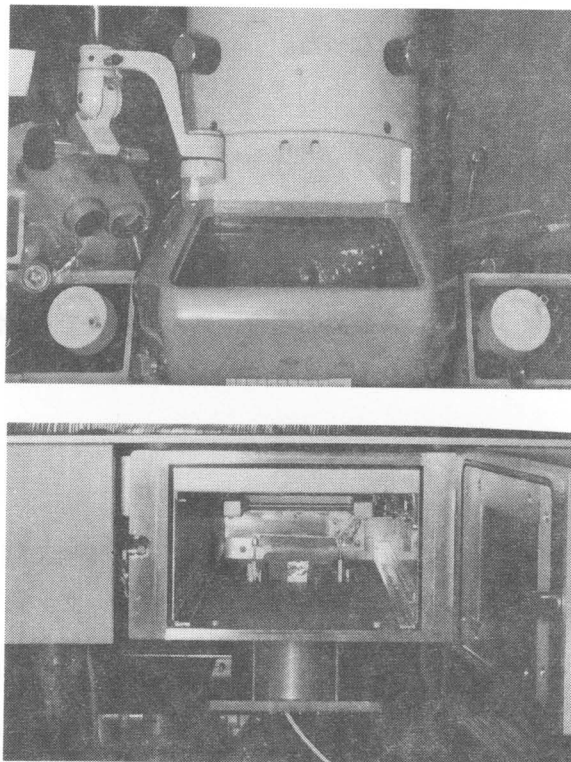


図5-1 コインシデンス実験配置。JEM120CXの像観察室にX線検出器及び試料を置き、カメラ室にPSPMを置いた。

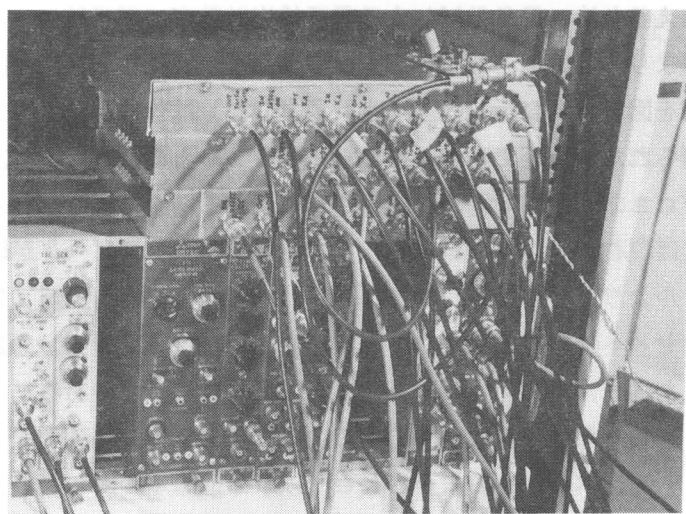


図5-2 コインシデンスシステム。

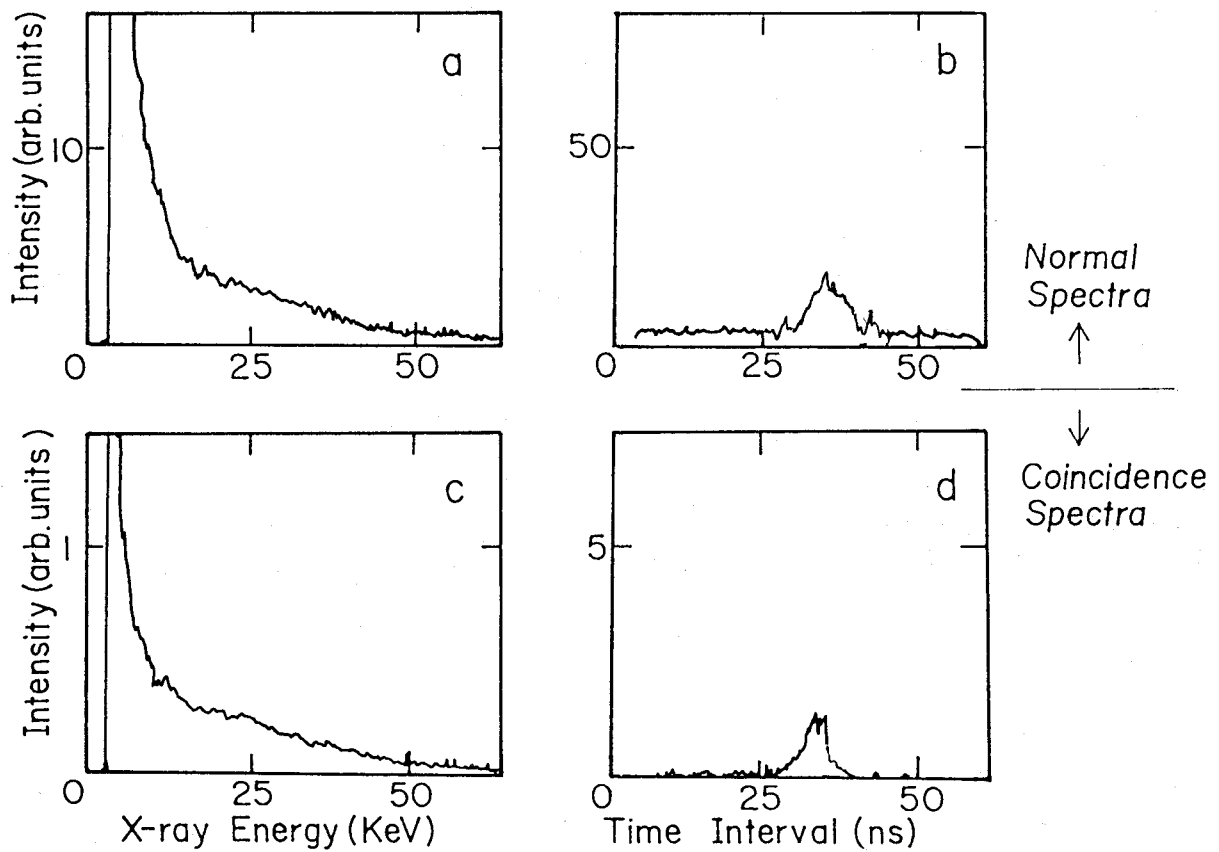


図5-3 X線スペクトル及び検出時間差分布。(a) (b)は通常のX線スペクトル及び検出時間差分布。(c)は(b)のピーク部分にあたる検出時間差になった場合のみのコインシデンスX線スペクトル。(d)は(a)の25 keV付近のX線を検出した場合のみのコインシデンス検出時間差分布。

次に計測したデータファイルより位置情報を取り出して二次元像として図5-4に示した。

(a)は試料の配置を表わしており、斜線部分が銀薄膜のある領域で、点線で示した円が電子照射範囲である。(b)はコインシデンスをかけない場合の像で、試料に対応した像が得られている。他の像と比べるため、任意に取り出した160個の電子による像を示している。銀薄膜による散乱のため、若干銀側で強度が減っている。(c)は、X線エネルギーが20 keV~30 keVの範囲にあり、時間差が25 ns~45 nsの間にあるデータセットをファイルより抽出し、そのデータセットより求めた二次元コインシデンス像である。点一つが電子1個に対応している。全体にわたって分布しているが中央付近に試料に対応したコントラストの強い部分が見られる。しかし60時間の計測で得られたコインシデンス検出回数は162回にしかないため、このコントラストは試料の像であると判断できない。そこでミスコインシデンスによるバックグラウンドを引くことにより(d)に示した像が得られた。X線の検出と何等関係を持っていない電子によりミスコインシデンスが生成されるため、コインシデンスをかけずに得られた像をバックグラウンドとした。像の減算は個数が少ないため次のような方法で行なった。

1. PSPMの有効検出領域を400×400の画素で対応させ、コインシデンス検出により得られた位置に25画素分点を打つ。基本的には5×5の正方形とするが以前に画素が点で埋められているときは正方形の範囲を広げてゆき空白の画素に点を打つ。
2. 全取り込みデータよりランダムにデータセットを取り出し、その電子検出位置に対応する画素を1つだけ消去する。対応するいちに点がセットされていない場合は、順次調査範囲を広げて行き、最初に現われた点のセットされている画素を消去する。
3. 2を繰り返す。

バックグラウンドとして消去する点の個数はコインシデンスをかけた時間差分布における真のコインシデンスピークとその時間差範囲内にあるミスコインシデンスによるバックグラウンドの面積比で決められる。図5-3(d)ではこの比が3.2であるため、バックグラウンド消去点数は $162 \times 25 / 4.2 = 964$ 個とした。バックグラウンドを消去した図5-4(d)では試料に対応した場所ではほとんど点が残っておらず、引き過ぎのようである。引き過ぎにもかかわらず周囲に散らばっている点が残っておりこれがコインシデンスによって得られた銀の特性X線を放出させた電子による像である可能性がある。図5-5に示したように試料とPSPMは30 cm離れており、銀のK殻電子励起によりX線を放出させた電子は大きく軌道を変えると考えればこの可能性は高くなる。しかし一般に、非弾性散乱角は小さく1 mrad程度と考えられており、30 cmの距離を隔てても半径3 mm程度の広がりの中にほとんど入ることになる。



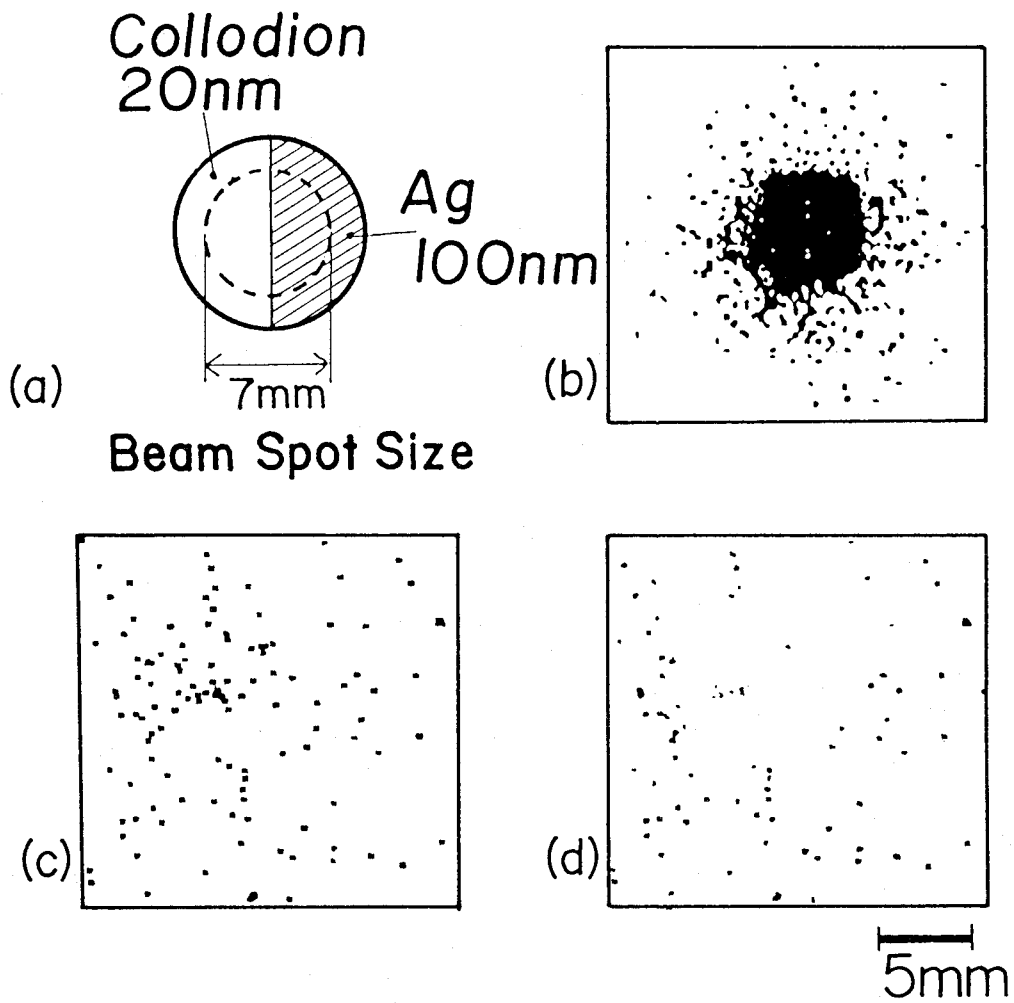


図5-4 コインシデンス像観察結果。(a) 試料と照射電子線の位置関係。  
 (b) PSPMによる観察像。(c) X線エネルギーが20keV~30keV  
 の内、±10nsの時間範囲でコインシデンス検出された時の検出位置分布。  
 (d) (b)の像をバックグラウンドとして(c)の像から差し引いた像。

### 5-1-2 阻止電位電極を設けたコインシデンス像観察

銀薄膜試料を用いた実験ではコインシデンス像を得ているという確証を得られないため、阻止電位電極を設ける実験を行なった。K殻よりの特性X線を放出させた電子はそのK殻電子を必ず励起しているため、エネルギーを失い図5-5に示したように軌道が曲がっていると考えた。

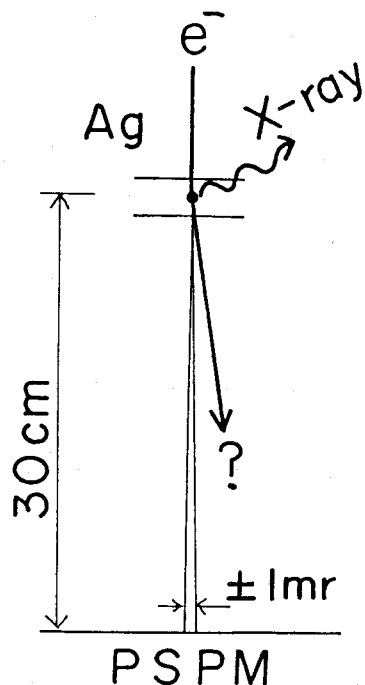


図5-5 X線放出時の非弾性散乱角の像への影響。

銀の場合、K殻準位が25 keVであるため、電子の入射エネルギーから25 keV失って試料を透過してくる。そこで加速電圧を50 kVまで下げ、PSPM上にメッシュ状の阻止電極を設けこれに-30 kVの阻止電圧を印加できるような実験構成に変更した。図5-6にその概念図を示した。阻止電極は金メッキされた0.03 mmタングステンワイヤーを100メッシュ間隔で編まれたメッシュを用いた。図5-7にその阻止電極とPSPM上に設置した写真を示した。

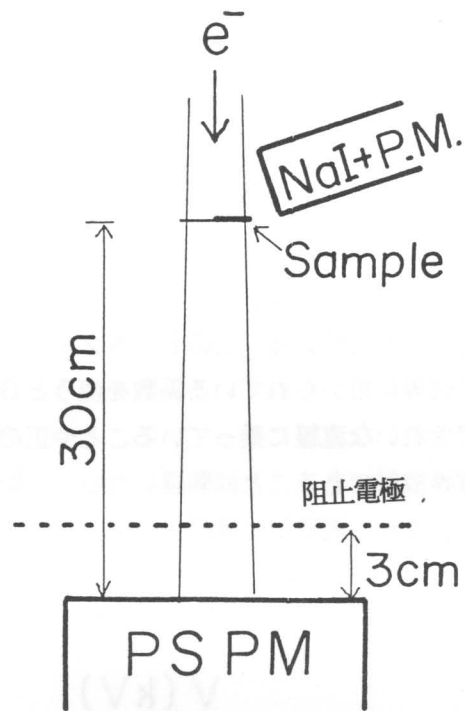


図5-6 阻止電極の配置。PSPM上30mmの位置に阻止電極を設け、銀のK殻を励起した非弾性散乱電子がPSPMに到達しないようにした。

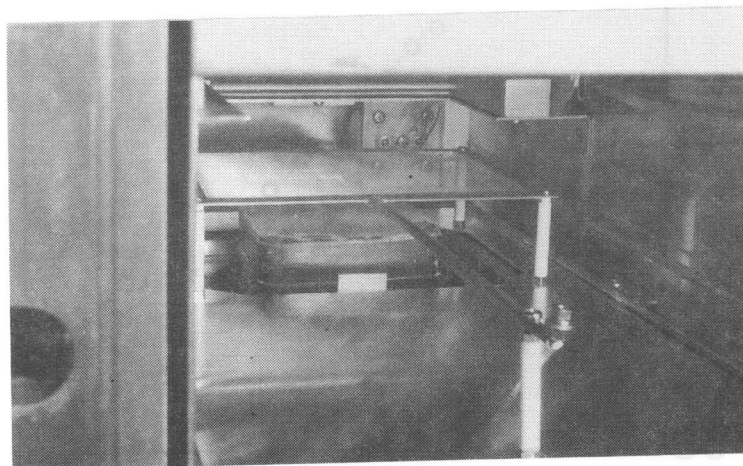


図5-7 PSPM上に設置した阻止電極。

加速電圧が50 kVでは銀のK殻電子を励起した電子は試料を透過した時点で最高でも25 keVのエネルギーしか持っていないため、阻止電極に-30 kVを印加しておけばPSPMに到達することはできない。

まずメッシュに高圧を印加して放電がないことを確かめた。通常の電流計等では-30 kVを印加しても確認できる電流は流れていなかったが、PSPMを動作させて計測したところ印加電圧を増すに従って電子検出計数率が増えてきた。印加電圧の極性を反転させ阻止電極に+30 kVを印加した場合はこの様な現象はなかった。そこで再び極性を反転させ、印加電圧と電子検出計数率の関係を測定した。この結果を横軸に印加電圧の逆数、縦軸に電子検出計数率を印加電圧で割った値の対数と取り図5-8に示した。この軸の取り方はFowler-Nordheimプロット(F-Nプロット)と呼ばれているものと同じで、印加電圧と電界強度が比例しており、また電子検出計数率は電流を表わしている。このF-Nプロットではその傾きから仕事関数がわかるが通常電界放射電子銃等に用いられている係数を使うと0.007 eVという値になる。しかしF-Nプロット上できれいな直線に乗っていることや正の電圧を印加した場合に電流が流れないことを考えると電界放射であることは間違いない。一般に真空中では1mm当り10 kVの耐圧があるとされているが、実際には極微少な電流で放電していることを記憶にとどめておくべきである。

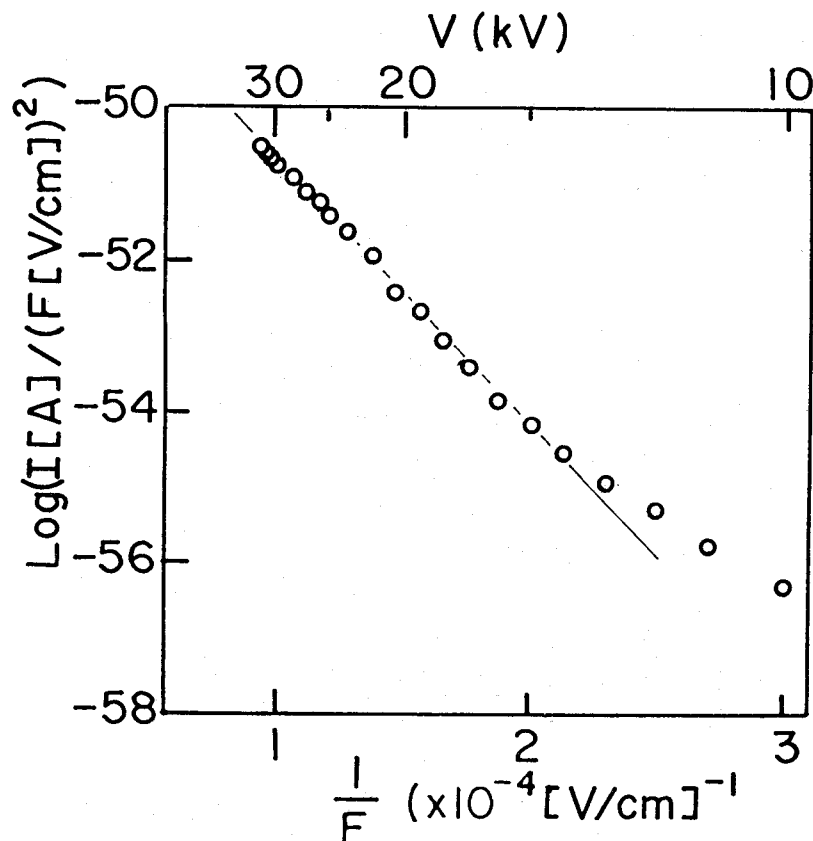


図5-8 阻止電極による放電のF-Nプロット。直線に乗っていることから電流量はきわめて微弱であるが、電界放射電子が発生している。

放電によりカウントされる電子検出係数率は $-30\text{ kV}$ の印加電圧で毎秒 $5 \times 10^4$ 個にもなるが、印加電圧を $20\text{ kV}$ に押さえると毎秒 $5 \times 10^3$ 個まで減少する。そこで電子の加速電圧を $40\text{ kV}$ とし、阻止電極に $-20\text{ kV}$ を印加した場合と、印加していない場合とでコインシデンス像検出を行いK殻を励起した電子による像が得られなくなるかを調べた。図5-9はその結果で(a)は試料と電子照射範囲を示しており、(b)は阻止電圧を印加していない場合、(c)は $-20\text{ kV}$ の阻止電圧を印加した場合である。それぞれバックグラウンドを差し引いた像を(d)及び(e)に示した。いずれも照射電子数は毎秒 $5 \times 10^4$ 個で60時間測定した結果である。残念ながら差は見られなかった。また阻止電圧を $25\text{ kV}$ に変更して測定を試みたが、この場合も差は見られなかった。

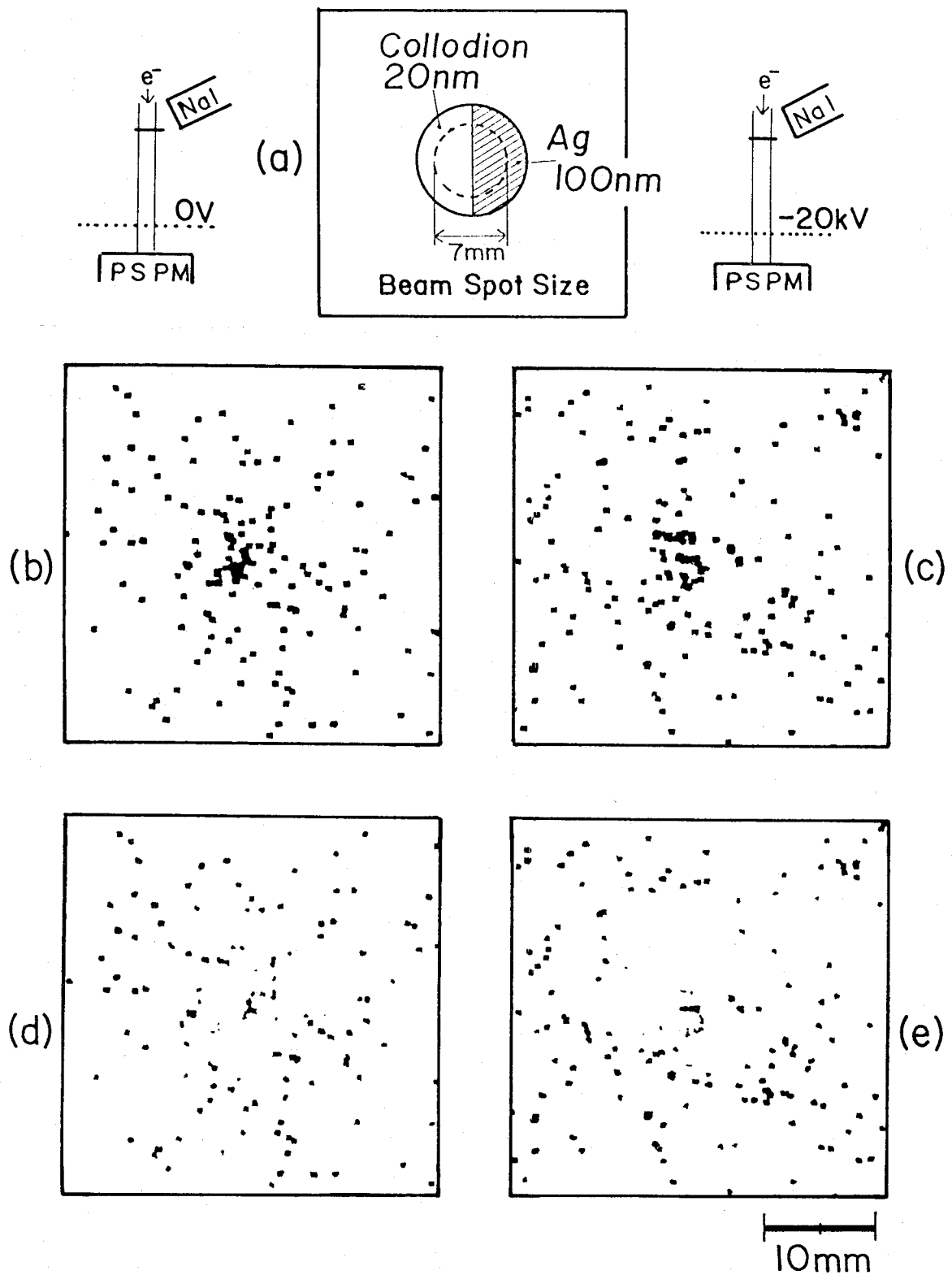


図5-9 阻止電極を用いたコインシデンス像検出結果。(a)は試料と照射電子線の位置関係。(b)は通常のコインシデンス検出結果。(c)は阻止電圧20kVを印加した時のコインシデンス検出結果。(d)(e)はそれぞれ(b)(c)からバックグラウンドを差し引いた結果。

## 5-2 銀薄膜の投影像の観察 (II)

銀薄膜試料とPSPMを離し、PSPMからの制動輻射X線ができるだけX線検出器に入らないようにした実験ではコインシデンス像と確認できる像は得られなかった。これは銀による散乱が大きいため試料とPSPMの距離を離れたために試料を反映した像が得られない為であると考えることができる。そこでPSPMのすぐ上に試料を置きコインシデンス像検出を試みた。

### 5-2-1 銀薄膜試料のコインシデンス像観察

銀薄膜による散乱の影響により透過した電子があまり広がらない間に二次元像を取り込むため、試料を図5-10 (a) に示したようにPSPMの上方5mmの位置に設置した。またX線検出器は光電子増倍管にNaI(Tl)を直付したものを用いた。PSPM表面で発生する制動輻射X線を極力下げるため、PSPM全体を5mm厚の鉛で遮蔽した。NaI(Tl)シンチレータはPSPMからのX線が直接入射しない位置に設置した。

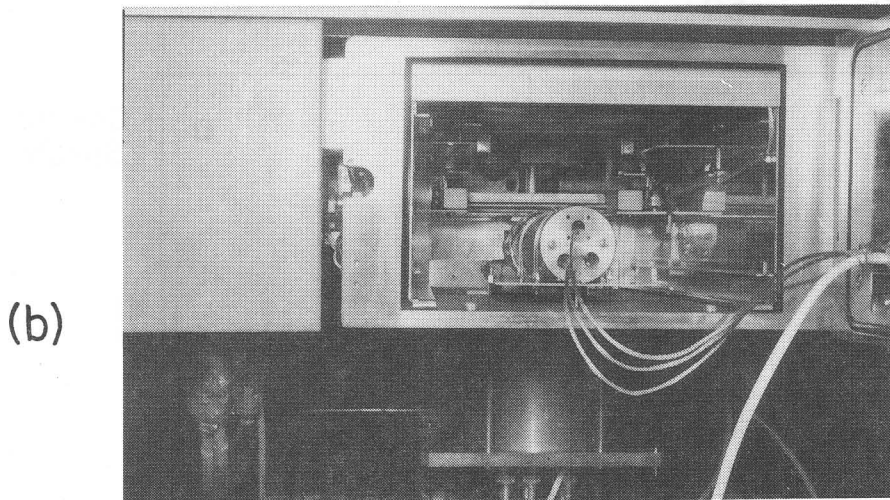
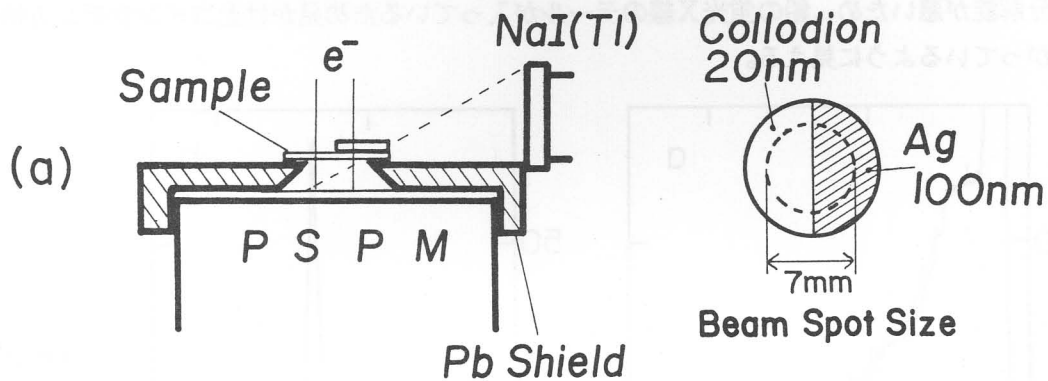


図5-10 コインシデンス実験配置。(a) PSPMに鉛カバーを設置し、この上に試料を設置。PSPMとの距離は5mm。(b) カメラ室内にPSPM、試料、X線検出器を取り付けた。

(b)の実験配置写真に示したように、電子顕微鏡のカメラ室で実験を行い、電子顕微鏡は電子線照射装置として扱った。試料照射電子の加速電圧は60 kV、PSPM上で検出される電子は毎秒 $5 \times 10^4$ 個(8 fA)、計測時間は50時間である。

得られたX線スペクトルと、時間差分布を図5-11に示した。通常測定時のX線スペクトルが(a)、時間差分布が(b)である。時間差が25~45 nsの範囲に入った時のコインシデンスX線スペクトルを(c)、X線エネルギーが20~30 keVの範囲に入った時の時間差分布を(d)に示した。これまでの実験結果に比べて(a)のX線スペクトルで10 keV付近のX線強度が多くなっている。またコインシデンス計測結果となるコインシデンスX線スペクトルでは10 keV付近にピークとして現われてきている。これはおそらくPSPM表面で生成された制動輻射X線が鉛シールドのエッジやNaI(Tl)シンチレーターから見える領域で鉛の蛍光X線(10.55 keV)を検出しているためである。この蛍光X線はPSPMへの電子入射時刻とほぼ同時に発生するためコインシデンス検出により残る。(b)の時間差分布でみるときわめて明瞭なコインシデンスピークがあり、このことを裏付けている。(d)は20~30 keVのX線との電子検出の時間相関分布を示しているが、ここにも明瞭なコインシデンスピークが現われている。鉛の蛍光X線エネルギーと異なるエネルギー範囲を用いて得られた時間差分布であるが、NaI(Tl)シンチレーターによるX線検出器のエネルギー分解能が悪いため、鉛の蛍光X線のテールが入っているため見かけ上コインシデンス効率が上がっているように見える。

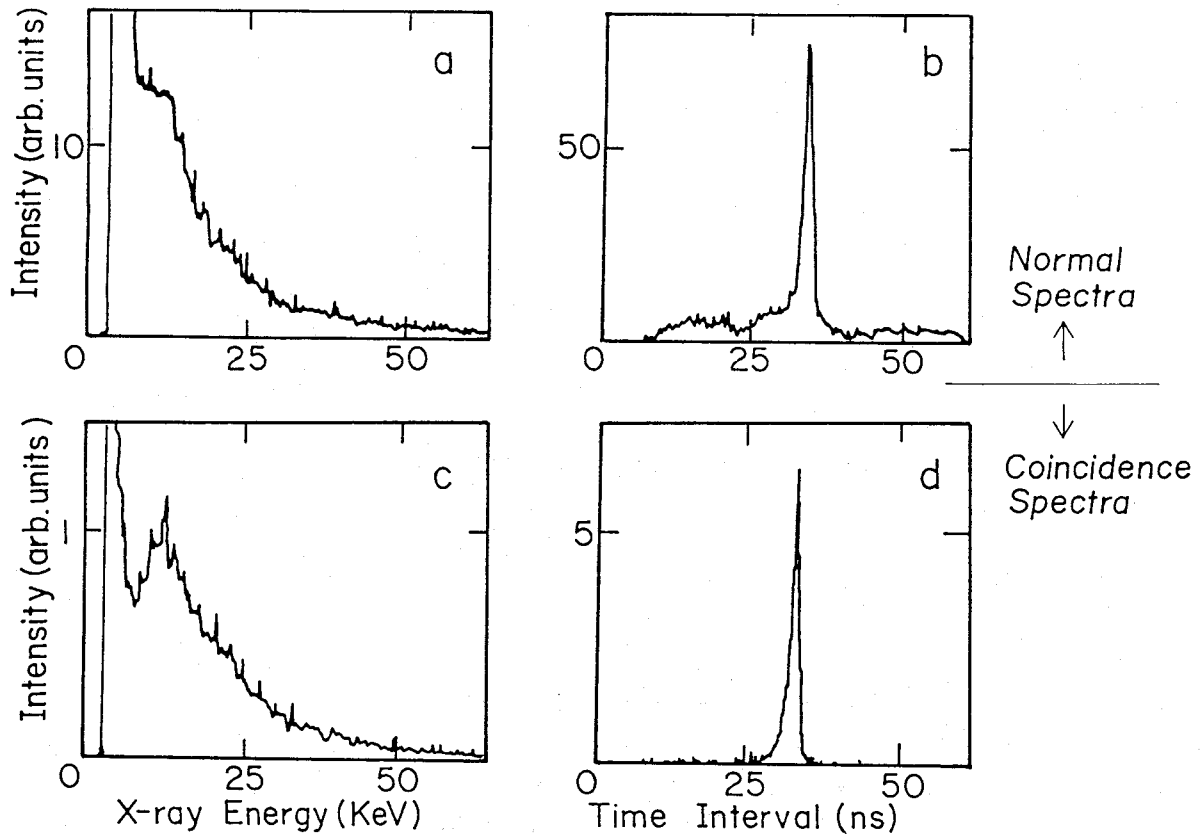


図5-11 X線スペクトル及び検出時間差分布。(a)通常のX線スペクトル。PSPM上で生じた制動輻射X線や反射電子による二次的なX線が強く現われている。(b)通常の検出時間差分布。(c)コインシデンスX線スペクトル。(d)コインシデンス検出時間差分布。



50時間の測定で得られたデータファイルから、X線エネルギーが20~30 keV、時間差が25~45 nsのデータを取り出し、電子検出位置を表示した結果を図5-12に示した。(a)は試料の模式図で100  $\mu$ m厚の外径12mm、内径10mmのリングに200  $\text{\AA}$ のコロジオン薄膜を張り、下側半分だけ銀を1000  $\text{\AA}$ 蒸着した試料に直径7mmの電子ビームを照射した。(b)はPSPMのみによる透過電子像である。ほぼ照射電子線と同形状で周囲に若干の点がある。(c)がコインシデンス像である。(d)はコインシデンス像からバックグラウンドを引いた結果である。(c)のコインシデンス像は50時間の測定で、1562個の電子の到達位置である。(b)はこれと同じ個数のデータセットをデータファイルから任意に選びだして表示している。(c)のコインシデンス像は照射電子線の形状よりかなり広い範囲に検出位置が存在しており、その分布も上側よりも下側つまり銀薄膜試料を透過した側が多く分布している。このコインシデンス像からバックグラウンドを引いた(d)においては上下の違いはさらに顕著に現れ、銀薄膜を通過する電子線の半円形の形状をぼかした分布と見なせる。試料の上下を反転させた実験では上下反対になる同様の結果を得ており、検出系の影響による分布でないことは確認している。

作成したコインシデンス検出システムにより確かにコインシデンス像を得ることができた。しかしながら、得られた像は広がっており、銀のK殻電子を励起した電子の軌道は大きく曲がっていることになる。透過した電子の像は通常の測定では(b)の直径7mmであるが、コインシデンスをかけバックグラウンドを引いた像(d)ではその倍のおよそ14mmの直径に広がって分布している。試料とPSPMの距離が5mmであるため、散乱された角度はおよそ35°となる。

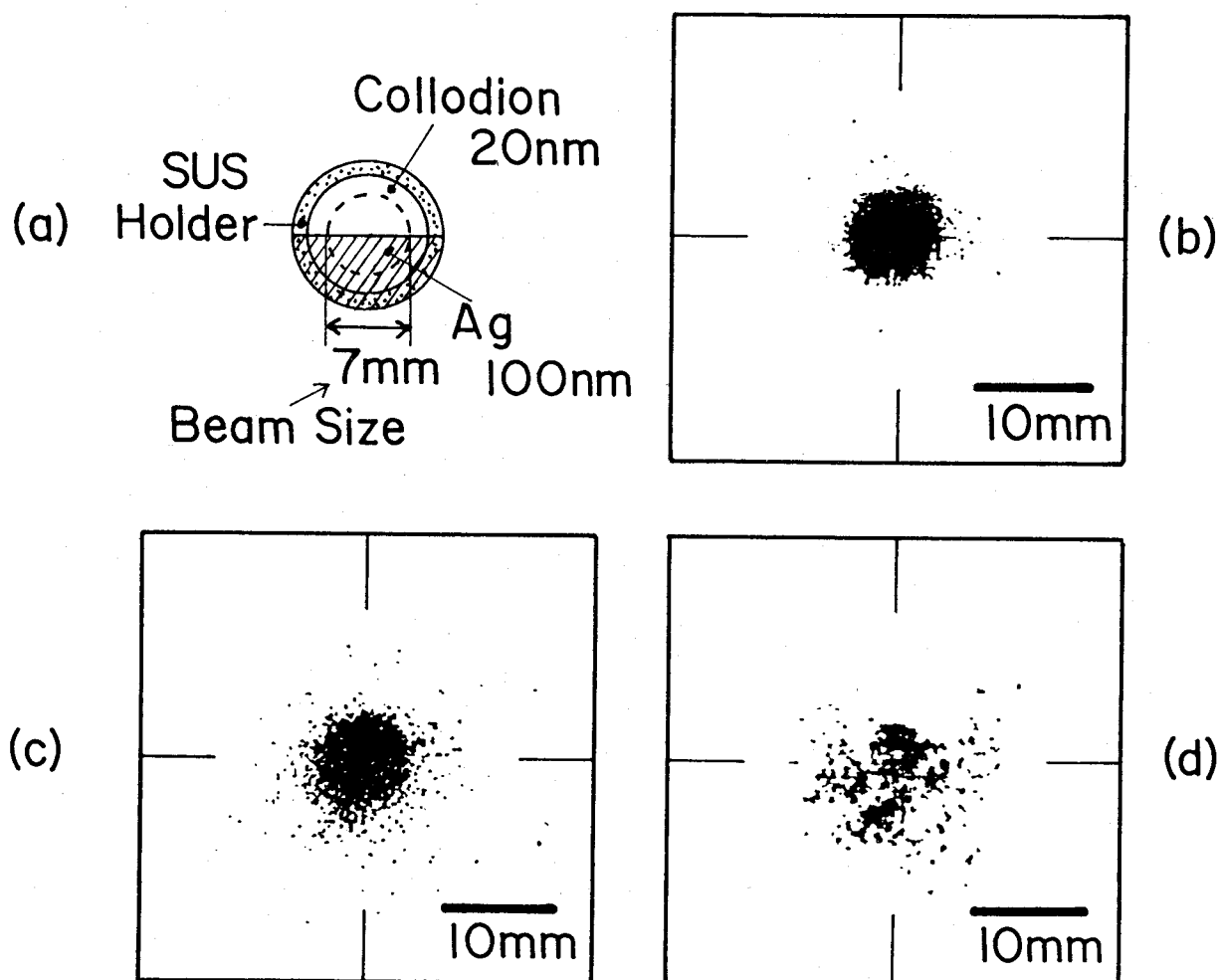


図5-12 銀薄膜のコインシデンス像検出結果。(a) 試料と照射電子線の位置関係。  
 (b) PSPMによる試料の投影像。(c) 20keV~30keVのX線を  
 ±10ns以内でコインシデンス検出された電子の分布。(コインシデンス像)  
 (d) (c)よりバックグラウンドとして(b)を差し引いた結果。

### 5-3 考察

コインシデンス電子顕微鏡の実現に向けてその検証実験を行なった。この結果特性X線放出と、それを放出させた電子の散乱角が大きいことがわかった。この散乱角は一般に考えられているもの比べて大きい値であるため、モンテカルロシミュレーションを用いた考察をおこなった。また元素分析を行なう方法の一つであるEDXを用いたSTEMとコインシデンス電子顕微鏡を比較し、その有益性を考察した。

#### 5-3-1 モンテカルロシミュレーションによる比較

非弾性散乱電子の軌道を追跡するためにモンテカルロシミュレーションを行なった。散乱に用いた計算は、K殻励起などによる非弾性散乱はGryzinskiの式を用いて計算し、弾性散乱はMott散乱の散乱断面積を用いた。通常のモンテカルロシミュレーションでは入射した電子を散乱断面積と乱数を用いて算出された距離だけ進めてそこで散乱を計算し、その後の電子のエネルギーと進行方向を決める方法が取られている。銀に60kVの電子を入射した場合、L殻励起による平均非弾性散乱長はイオン化散乱断面積より求めて、 $160\mu\text{m}$ 、K殻励起による平均非弾性散乱長が4.2mmとなり、実験に用いたものと同じ厚さ $1000\text{\AA}$ の試料ではL殻励起は1600回の電子入射で1回、また問題としているK殻励起は42000回で1回しか起こらない。

コインシデンス電子顕微鏡では内殻電子を励起した場合のみを検出するので、これに対応するように1回の電子の入射により必ず試料中のどこかでK殻励起をするようにモンテカルロシミュレーションコードを変更した。電子を入射する前に、まず乱数で試料内のある深さを決めておく。この深さに達する前までは通常のまま計算を進める。散乱によりエネルギーと進行方向が決まり、散乱断面積と乱数で次の散乱点へ電子が進むが、この散乱点が事前に決めた深さを超えている場合、強制的にK殻励起の非弾性散乱を起こす様にした。乱数により事前に決めた深さが試料下面に接近している場合は、K殻励起を起こす散乱点が試料外になってしまうこともあり、また2回K殻励起をしてしまう場合もあるが、これらは確率が小さい上に失ったエネルギーを調べることで取り除ける。このモンテカルロシミュレーションの結果得られたエネルギー損失分布を図5-13に示した。

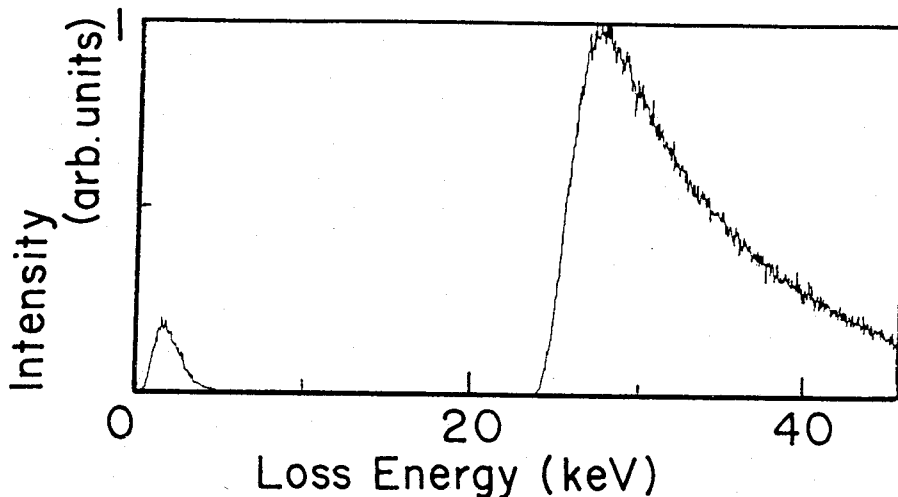


図5-13 モンテカルロシミュレーションによるコインシデンス損失エネルギー分布。  
100nm厚の銀薄膜に60kVの電子を照射し、最低1回は必ずK殻励起  
を起こすとしてシミュレーションした。

エネルギー損失が25keVのところで立ち上がるバックグラウンドのないスペクトルが求められた。エネルギー損失0keV付近のピークはK殻励起の非弾性散乱を起こさなかった電子によるもので、乱数によるK殻を励起する場所が試料の外に出てしまったためである。このK殻励起をした電子が試料を透過した時の入射方位すなわち光軸に対する角度分布を求め図5-14に示した。(a)は通常のモンテカルロシミュレーションでえられた結果で、60kVで入射した電子すべての透過角度分布を示している。この角度分布をもとに、実験と同じ配置としたときに銀薄膜部分より得られる像を200個の入射でシミュレートしたものを(b)に示した。(c)は変更したモンテカルロシミュレーションによる透過角度分布で、これをもとに200個の入射によるコインシデンス像をシミュレートした結果を(d)に示した。(a)ではおよそ $8^\circ$ にピークを持っている分布でこれは試料内でのほぼ60keVの電子が弾性散乱をしたことによる角度分布となっている。このため200点による像(b)は試料の形をまだ保持している。(c)ではおよそ $20^\circ$ にピークを持っている分布となり、(a)にくらべて倍以上の広がりを持っている。このため(d)のように試料の形状を反映しているもの大きく広がったぼやけた分布となっている。これらの結果は図5-12に示したコインシデンス実験結果とよく一致しており、X線と透過電子のコインシデンスによりK殻励起を行なった電子のみによるコインシデンス像が得られているものと考えられる。

この広がりの原因は試料内で銀原子のK殻電子を励起すると25keV以上のエネルギーを失い、その後電子は45keV以下のエネルギーをもって試料内を弾性散乱して試料を透過するためである。60keVの電子に比べて45keVの電子は弾性散乱をする確率が高く、また散乱角も大きくなるため、最終的に試料を透過した電子は大きな角度広がりを持つ。このためコインシデンス像では試料の形状を大きくぼかした像となったものと考えられる。つまり、コインシデンス像検出において試料像が大きく広がって得られたのは非弾性散乱による角度広がりではなく、非弾性散乱によってエネルギーを失うためその後の弾性散乱による角度が広がるためであることがわかった。

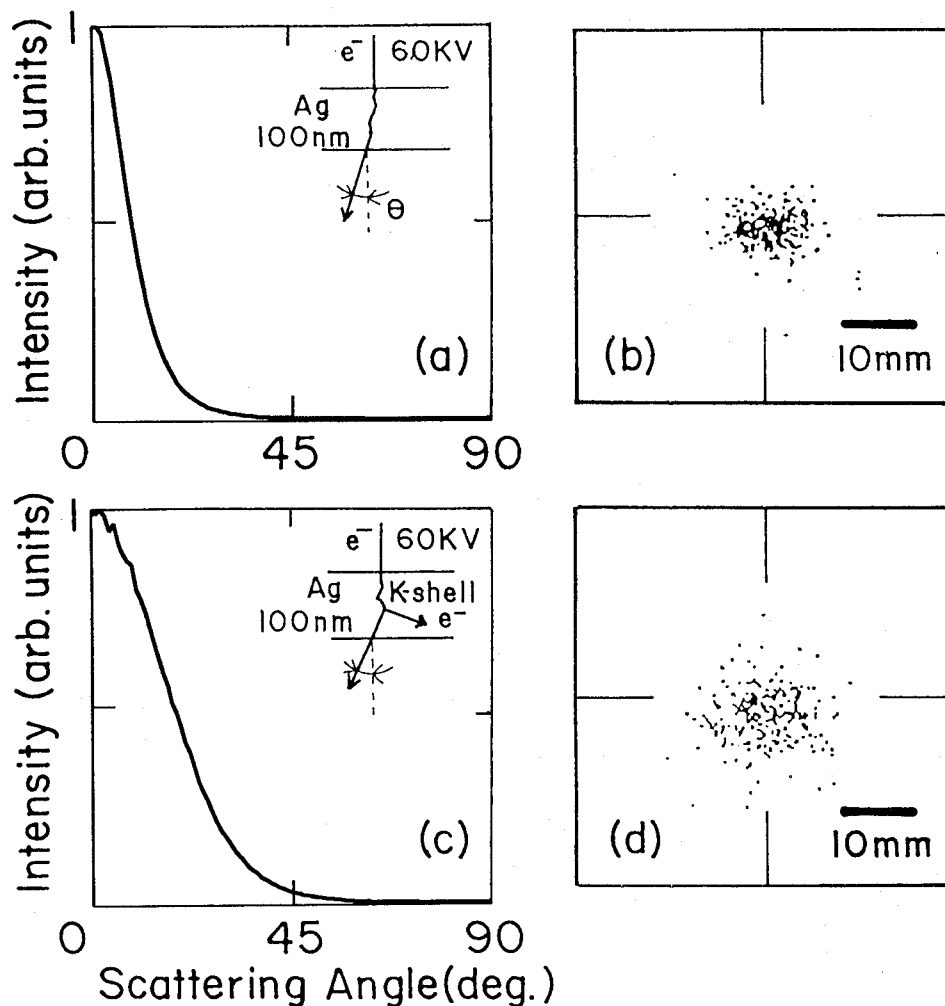


図5-14 エネルギー損失のもたらす角度広がりや像のぼやけ方のシミュレーション結果。100 nmの銀薄膜に60 kVの電子を照射。(a) 通常の透過による角度広がりや、その結果得られる試料の像 (b)。(c) 試料内で最低1回はK殻励起をした電子の角度広がりや、その結果得られる試料の像 (d)。

### 5-3-2 分析電子顕微鏡とコインシデンス電子顕微鏡

コインシデンス電子顕微鏡により超低電子線照射により試料の組成分析を行なうことが可能であることがわかった。試料の組成分析を行なう従来の手法との比較を最後に行なうことにする。

現在、組成分析に広く用いられているEDXを搭載した走査型透過型電子顕微鏡では実用上数分以内に試料の2次元元素別像を得るような照射電流量で観察を行なっているため、照射電子の試料上でのスポット径が5 Å程度に押さえられている。しかしコインシデンス電子顕微鏡で行なったような長時間による観察を行なえば、照射電流量を減らすことができ、照射ビームスポットは原子レベルのサイズまで小さくすることができる。またこの状態で試料上を高速に走査すれば、収束させない電子線を試料に照射するのと同様になり、照射損傷を減らすことが

可能となる。しかし現実の測定においては宇宙線による避けることのできないバックグラウンドX線があり、また電子顕微鏡を構成している各種材料に含まれる放射性同位体によるX線も検出してしまふ。EDXのエネルギー分解能を10 eVとし、0~10 keVの範囲でこのバックグラウンドX線が均一に分布しているとする、10 eV幅の各チャンネルには1000秒につき1カウントづつバックグラウンドX線が計数されて行く。このバックグラウンドと検出したいX線強度のノイズの比が検出限界を決めるためS/N比を計算する。コインシデンス電子顕微鏡とEDX-STEMを同じ時間、同じ入射電子線強度で観察するとしてS/Nを毎秒当り検出する検出強度より考える。

バックグラウンドX線の検出強度をNとし、目的のX線強度をmとする。また入射電子線強度をIとし、コインシデンス時間精度を $\Delta t$ とし、コインシデンスにより目的のX線強度が因子 $\alpha$ 倍に減少した場合、STEMとコインシデンスのS/N比  $S/N_s$ と $S/N_c$ はそれぞれ

$$S/N_s = \frac{m}{\sqrt{N}} \quad (5-1)$$

$$S/N_c = \frac{m\alpha}{\sqrt{\Delta t I_N}} \quad (5-2)$$

と与えられる。分母はバックグラウンドによる統計変動雑音を用いている。ここでコインシデンス検出の方がS/Nの良くなる条件を求めため、この両者を比較して

$$\frac{m}{\sqrt{N}} < \frac{m\alpha}{\sqrt{\Delta t I_N}} \quad (5-3)$$

となり、整理すると

$$\Delta t I < \alpha \quad (5-4)$$

という関係が得られる。コインシデンス電子顕微鏡において $\alpha$ は電子線検出器の検出効率となり、試作したPSPMによるものでおよそ10分の1であり、時間分解能が20 nsであったためこの条件を満たす毎秒当りの照射電子線数は

$$I < 5 \times 10^6 \text{ (Count/Sec)} \quad (5-5)$$

となる。すなわちSTEMにおいて照射電子数が毎秒 $5 \times 10^6$ 個すなわち0.8 pAまではコインシデンスによるバックグラウンドX線の除去効果が得られないが、それ以下の照射電子数で計測する場合はコインシデンスによりX線検出器が検出したX線を透過電子によるものか、バックグラウンドによるものかを識別できるようになり、バックグラウンドX線除去効果が現われてくることを示している。

超低照射における組成分析を行なう際に除去できないバックグラウンドがある場合はこのようにある電流値以下ではコインシデンス電子顕微鏡による観察が有利となる。

#### 5-4 結言

試作したコインシデンス検出システムにより特性X線とそれを放出させた透過電子とによるコインシデンス像の観察が行えることがわかった。

今後の開発研究としては電子顕微鏡の結像系を用いて試料の拡大像をコインシデンス観察する事である。試料の下方に結像系が入るため、PSPMとX線検出器の距離が離れ、コインシデンス検出されてしまう試料以外からの不必要な信号が減る。また結像して観察するために、内殻電子励起に起因する角度の広がりが増えるため試料そのものの像が得られる。しかし、内殻電子の励起によるエネルギー損失量は幅をもっており、このエネルギー広がりによる色収差が像の分解能を決める。例えば観察対象を生体試料中の重金属元素として水銀を考えた場合、M殻励起によるX線を用いる場合、励起により損失するエネルギーは2.3 keV~2.8 keVの範囲にほとんど入っており、これを通常の電子顕微鏡で100 kVの加速で観察した場合、500 V分の色収差として観察像の分解能は30 Å程度となってしまふ。しかし用途によっては異なるが、通常行なわれている生体試料の観察では十分な分解能である。

高分解能でコインシデンス観察を行なう場合はこの色収差の影響が大きくなるため、加速電圧を上げてエネルギー広がりや加速電圧の比、 $\Delta E/E$ を小さくする必要がある。原子レベルの像観察を行なう場合、この比は $10^{-4}$ 以下にしなければならず、エネルギー広がりを500 eVとすると加速電圧としては最低5 MVが必要となる。加速電圧の高電圧化はバンデグラフ起電機を用いているものや、加速器を用いたもの等が研究開発されているが、高圧が不安定であったり、大がかりな装置となる。しかしコインシデンス検出を行なう場合、必要な照射電子の電流量ははきわめて小さいため、放射線源よりの $\beta$ 線を使用することができる。放射性元素の壊変により放出される $\beta$ 線のエネルギーは広い範囲に分布している。しかし内部変換により放出される $\beta$ 線はエネルギーが揃っており、電子顕微鏡用の電子として使うことができる。この電子は強度が弱いので通常使うことができないが、コインシデンス電子顕微鏡ではできるだけ強度の弱い電子線のほうがS/Nが良くなるため加速や加熱による従来の電子銃と全く異なった新しい電子銃となりうる。この電子はエネルギーが非常に高く軽元素物質によりほとんど影響を受けないため、コロジオン薄膜などの有機薄膜で真空と大気を隔てた隙間をつくりその間に生体試料を入れ観測することにより生きたままの元素分析が行える可能性もある。

## 総括

本論文では電子顕微鏡そのものを研究対象として扱い、従来の電子顕微鏡概念とは異なる新しい電子顕微鏡に対して工学的研究を行なったものである。この新しい電子顕微鏡の機能についてまとめ、研究により得られた結果及び今後の課題をまとめる。

1. 実時間能動型画像処理による無収差電子顕微鏡：電磁レンズの持つ球面収差の影響を実時間で補正し、しかもジャストフォーカス位置で試料の高分解能位相情報を観察できる電子顕微鏡。

加速電圧発生回路のチェック端子より高圧を50～50kHzの範囲で高速に変調する事が確認でき、加速電圧変調により焦点位置を高速に変調させることができた。応答周波数を分割することにより実時間能動型画像処理が行えることが確認できた。

実時間能動型画像処理を行い実時間化するためには加速電圧発生回路の中に変調用の専用回路を組み込む必要がある。

2. 高輝度電子銃を搭載した反射電子線ホログラフィー顕微鏡：試料を薄片化する事なく高分解能観察できる反射電子顕微鏡に電子線ホログラフィーを適用して表面ポテンシャルを定量的に観測できる電子顕微鏡。

ツェナーダイオードにより新たな電極を設けることなく熱電界放射の最適条件を安定に得ることができる高圧印加方式を開発し、その動作を確認した。この熱電界放射により極めて干渉性の高い電子線を得ることができた。

試料室を超高真空化し、清浄表面を電子顕微鏡内で得られるように改造する必要がある。

3. コインシデンス電子顕微鏡：特性X線とそれを放出させた電子をコインシデンス検出することにより低照射損傷で組成分析が行える電子顕微鏡。

NaI(Tl)シンチレーターによるX線検出器でエネルギー分析が行えた。また、P47蛍光粉末とPSPMによる透過電子位置検出器により電子を1個ずつ位置検出する事ができた。さらに、時間精度20nsのコインシデンスシステムによりX線と透過電子のコインシデンス検出が行えた。このコインシデンス検出システムを用いて投影像ではあるが、銀薄膜試料を用いた実験によりコインシデンス像が得られた。

X線検出器のエネルギー分解能の改善を行い、投影像ではなく結像系を用いた実験が行えるように、試料室等の改造を行う。

無収差電子顕微鏡は分解能を高めた像観察を行なうことができるが、ジャストフォーカス位置で試料の位相情報を観察できることは非常に重要で、生体試料の無染色観察を行なうことができ生物学分野への応用が期待される電子顕微鏡となるであろう。また反射電子線ホログラフィー顕微鏡は表面ポテンシャルと同時にその表面のステップや欠陥等の情報も得ることができるため、原子、分子の吸着や化学反応と表面の関係を研究することができ、腐食や触媒等の



問題がより深く理解できる。また触媒作用を調べることにより、エネルギー問題や環境問題に取り組むことができる。さらにこの反射電子顕微鏡法に能動型画像処理を適用して、例えば焦点深度の拡大や、像の縦横比の改善を行うことで、非常に高い空間分解能を有する表面分析手法として役立つものと考えている。

本研究において能動型画像処理法は、変調するものを焦点位置とした場合に限定して行ったが、これ以外にすでに試料に対する照明角を変調する研究が始められている。電子顕微鏡の場合、序論でも述べたように電気的な操作により様々な変調が加えられるため、加速電圧、焦点位置、試料照射角、像の移動、照射強度、電子線の可干渉性、像の回転、像の倍率、レンズ開口等の電子顕微鏡ならではの能動的なしかも高速な変調を加えることに対して研究を行うことも大切であると考えられる。

一方コインシデンス電子顕微鏡は低照射損傷で高分解能組成分析を行えるため、生体試料内の金属元素の蓄積位置やその結晶形態を観察することにより公害問題に取り組むことができる。また本研究では特性X線とのコインシデンスを用いる研究を進めたが、作成したコインシデンスシステムは時間的に電子の透過と相関のあるもので時間精度良く検出されるものであれば他のものでもコインシデンス検出する事ができる。例えば二次電子やオージェ電子等が考えられる。また電子線を2方向から入射させこれらの電子が時間的、位置的に近接した場合の試料に対する応答等を調べることにより、新しい物性を調べることができるとも考えられる。

電子顕微鏡はその性能を向上させ、信頼性を上げ、操作性を上げ、価格を下げるように研究開発されているが、基本的には完成された装置として考えられており、研究の道具として用いられている。道具となった装置はその中身を理解することなく用いられ、得られた結果はそのまま信用されている。信用されてしまった結果はその中に含まれている意味を深く考えることなく用いられるため、その装置による新しい展開を開くことができない。このため装置の中身を考え、完成された装置と言うものは存在しないという立場で常に疑い、新しい電子顕微鏡を目指して工学的な研究を行なった。常に疑うことで工学の基本となる「つくり出すこと」ができ、新しい手法、新しい装置、新しい理論を展開することが可能となるであろう。

## 参考文献

- [1] E. Abbe; Arch. Mik. Anat., 9(1873)413.
- [2] B.V. Borris and E. Ruska; Z. Phys., 76(1932)649.
- [3] M. Knoll and E. Ruska; Z. Phys., 78(1932)318.
- [4] 榊米一郎; 「マイクロビームアナリシス」, 学振新書, 丸善(1990).
- [5] 鶴田匡夫; 「光の鉛筆, 新技術コミュニケーションズ」, 東京, (1984)110.
- [6] T. Ikuta; Appl. Opt., 24(1985)2947.
- [7] 生田孝; 応用物理, 58(1989)911.
- [8] W. Stoner; Appl. Opt., 17(1978)2454.
- [9] P. Chavel and S. Lowenthal; Appl. Opt., 20(1981)1438.
- [10] C.P. Grover; J. Opt. Soc. Am., A1(1984)145.
- [11] J.K. Hawkins and C.J. Munsey; J. Opt. Soc. Am., 57(1967)914
- [12] G. Hausler; Opt. Comm., 6(1972)38.
- [13] 生田孝, 望月美智子, 遠藤久満, 志水隆一; 昭和63年春期応物予稿集, 31a-H-2.
- [14] 谷口佳史; 学位論文, 大阪大学工学部, (1991).
- [15] J.J. Hren, J.I. Glodstein and D.C. Joy; 'Introduction to Analytical Electron Microscopy', Plenum, New York, (1979).
- [16] R.F. Egerton; 'Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope', Plenum, New York, (1986).
- [17] P. Kruit, H. Shuman and A.P. Somlyo; Ultramicroscopy, 13(1984)205.
- [18] A.W. Nicholls, I.P. Jones and M.H. Loretto; Instr. Phys. Conf., No.78(1985).
- [19] H. Mullejan, A.L. Bleloch, A. Howie and D. McMullan; Beitr Elektroneumikroskop Direktoff Oberfl, 24/1(1991)93.
- [20] P. Kruit; Private communication.
- [21] I. Dietrich, A. Koller and G. Lefranc; Optik, 35(1972)468.
- [22] 西竜治, 松尾直彦, 鷹岡昭夫; 平成6年春期応用物理学会予稿集, 30a-ZN-1.
- [23] O. Scherzer; Z. Phys., 101(1936)593.
- [24] R. Seeliger; Optik, 10(1953)29.
- [25] G. Möllenstedt; Optik, 13(1956)209.
- [26] M. Hibino, M. Kuzuya and S. Maruse; Japan. J. Appl. Phys. 20(1981)781.
- [27] M. Kuzuya, M. Hibino and S. Maruse; Ultramicroscopy, 15(1984)233.
- [28] C. Passow; Optik, 44(1976)427.
- [29] H. Liebl; Optik, 53(1979)333.
- [30] R.W. Gerchberg; Nature 240(1972)404.
- [31] H. Lichte; Ultramicroscopy, 20(1986)293.
- [32] J.M. Cowley and A.F. Moodie; Proc. Phys. Soc., B70(1957)486.
- [33] 生田孝; 電子顕微鏡 24(1990)216.
- [34] 谷口佳史; 大阪大学博士論文(1991).
- [35] O. Scherzer; J. Appl. Phys., 20(1949)20.

- [36] T.Ikuta; J. Electron microsc. 38(1989)415.
- [37] A.Tonumura; Rev. Mod. Phys., 59(1987)639.
- [38] 小粥啓子; 大阪大学博士論文(1993).
- [39] K.Ogai, Y.Kimura and R.Shimizu; Ultramicroscopy, 54(1994)345.
- [40] 佐本典彦; 大阪大学博士論文(1984).
- [41] H.Shimoyama, M.Ichihashi and N.Tamura; J. Electron Microsc., 38(1989)S1.
- [42] A.V.Crewe, D.N.Eggenberger, J.Wall and L.M.Welter; Rev. Sci. Instru., 39(1968)576.
- [43] L.W.Swanson and L.C.Crouser; J. Appl. Phys., 40(1969)4741.
- [44] H.Murakoshi, M.Ichihashi, T.Komoda, S.Isakozawa and T.Kudo; Proc. 47th Ann. Meeting EMSA(1989)110.
- [45] 市橋幹雄, 砂子沢成人, 上野武夫; 電子顕微鏡 26(1991)169.
- [46] T.Hibi; J. Electron Microsc., 4(1956)10.
- [47] A.N.Broers; J. Appl. Phys., 38(1967)1991.
- [48] H.Shimoyama, M.Ichihashi and N.Tamura; J. Electron Microsc. 38(1989)S1.
- [49] M.Takeguchi, M.Morikawa, C.Hanqing, R.Shimizu, K.Tsunoda, H.Hagiwara and H.Hiraoka; Technol. Repts. OSAKA Univ., 41(1991)267.
- [50] J.P.Barbour, F.M.Charbonnet, W.W.Dolan, W.P.Dyke, E.E.Martin and J.K.Trolan; Phys. Rev., 117(1960)1452.
- [51] L.W.Swanson and N.A.Martin; J. Appl. Phys., 46(1975)2029.
- [52] H.J.Larson; 'Introduction to Probability Theory and Statistical Inference', John Wiley & Sons, New York, (1969)p216.

## 謝辞

本研究は、志水隆一教授の御指導のもとに大阪大学工学部応用物理学科において行われたものです。研究の遂行にあたり、終始懇切丁寧なご指導を賜りました志水隆一先生に心より厚く御礼申し上げます。

応用物理学科教授一岡芳樹先生、附属超高温理工学研究施設教授後藤誠一先生、産業科学研究所電子・情報科学研究部教授岩崎裕先生には、本論文作製にあたって詳しく御検討頂き、有益な御教示を賜り、厚く御礼申し上げます。

応用物理学科在任中、有益な御助言を頂き、激励して下さいました豊田工業大学教授上田一之先生ならびに京都工芸繊維大学教授遠藤久満先生に深く感謝いたします。

応用物理学科第三講座の助教授高井義造先生ならびに助手井上雅彦先生には終始御助力、御討論頂きました。ここに、深く感謝いたします。能動型画像処理法及び高速電子回路について多大の御助言を頂きました電気通信大学教授生田孝先生に心より御礼申し上げます。

島津製作所の河藤栄三博士、電子技術総合研究所の黒河明博士、コベルコ科研の坪川純之博士には応用物理学科在任中、有益な御討論を頂き厚く御礼申し上げます。X線検出器の検討に当り、有益な御助言を賜りまた、シンチレータを作製して頂きました堀場製作所大堀謙一氏に心より感謝を申し上げます。

電子線ホログラフィーに関しまして、多くの御助言、御討論を頂きました名古屋大学工学部助手小粥啓子さんに厚く御礼申し上げます。

応用物理学科第三講座の諸先輩、諸兄には一方成らずご支援を頂きました。中国科学技術大学 丁澤軍助教授、韓国忠北大学 姜熙載教授、電子技術総合研究所 一村信吾室長、三菱電気 味香夏夫博士をはじめ数多くの諸先輩方には多くの御助言、激励を頂き深く感謝いたします。また本研究の遂行のため御迷惑をおかけしました応用物理学科志水研究室の学生の方々に深く御詫び申し上げるとともに、細部にわたる様々なご援助を心より感謝致します。

発表論文リスト

- 1 Computer simulation analysis of the planar channeling effect  
in practical ion implantation  
Y.Kimura, Hee Jae Kang and R.Shimizu  
Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett., vol.27, no.3, (1988) L444-7.
- 2 Construction of a scanning tunneling microscope  
Y.Kimura and R.Shimizu  
Technol. Repts. Osaka Univ., vol.38, no.1930-1946, (1988) 223-  
228.
- 3 Tripod type piezo-holder for scanning tunneling microscope  
Y.Kimura, S.Tamoto and R.Shimizu  
Technol. Repts. Osaka Univ., vol.39, no.1959-1985, (1989) 137-  
140.
- 4 Preferentially oriented crystal growth in dynamic mixing  
process-an approach by Monte Carlo simulation  
M.Kiuchi, A.Chayahara, Y.Horino, K.Fujii, M.Satou, Hee Jae  
Kang, Young Whoan Beag, Y.Kimura and R.Shimizu  
Jpn. J. Appl. Phys. 1, vol.29, no.10 (1990) 2059-2065.
- 5 Construction of RHEED-apparatus with high temperature sample  
holder  
Y.W.Beag, Y.Kimura, R.Shimizu, M.Kiuchi and M.Satou  
Technol. Repts. Osaka Univ. vol.41, no.2053-2075 (1991) 273-  
276.
- 6 Microfabricated submicron Al-filament biprism as applied to  
electron holography  
K.Ogai, Y.Kimura, R.Shimizu, K.shibashi, Y.Aoyagi and S.Namba  
Jpn. J. Appl. Phys. 1, vol.30, no.11B (1991) 3272-3276.
- 7 Development of Zr-O/W(100) thermal field emission transmission  
electron microscope  
M.Takeguchi, C.Hanqing, Y.Kimura, T.Ando and R.Shimizu  
Optik, vol.92, no.2 (1992) 83-88.

- 8 Development of coincidence transmission electron microscope.  
(I) Image construction by position sensitive multi-anode  
photomultiplier  
Y.Kimura, A.Sugimoto, M.Yasuno and R.Shimizu  
Technol. Repts. Osaka Univ. vol.42, no.2101-2123 (1992) 247-  
52.
- 9 Construction of New LEED Optics for Intelligent LEED System  
Y.Kimura, K.Nakashita, N.Ebisu, H.Yoshikawa, R.Shimizu and  
T.Noguchi  
Technol. Repts. Osaka Univ. Vol.43, no.2126 (1993) 17-24.
- 10 A practical method for modulation of accelerating voltage for  
active modulation image processing electron microscopy  
Y.Kimura, Y.Taniguchi, T.Ando, Y.Takai, R.Shimizu and T.Ikuta  
Optik, vol.95, no.4 (1994) 185-186.
- 11 High energy-resolution Auger electron spectroscopy with  
retarding field cylindrical mirror analyzer  
M.Souma, Li.Chung-Fei A.Kurokawa, Y.Kimura, R.Shimizu and  
Y.Sakai  
Technol. Repts. Osaka Univ. vol.43, no.2142-2162 (1993) 181-  
186.
- 12 Development of Coincidence Transmission Electron Microscope  
(II) Time Correlation between Characteristic X-Rays and  
Transmitted Electrons  
M.Yasuno, Y.Kimura and R.Shimizu  
Technol. Repts. Osaka Univ. Vol.44, no.2188 (1994) 229-234.
- 13 New Parallel Observation System for LEED-AES with CCD Detector  
N.Ebisu, Y.Kimura and R.Shimizu  
Technol. Repts. Osaka Univ. Vol.44, no.2187 (1994) 223-227.
- 14 Development of real-time defocus-modulation-type active image  
processing (DMAIP) for spherical-aberration-free TEM  
observation  
T.Ando, Y.Taniguchi, Y.Takai, Y.Kimura R.Shimizu and T.Ikuta  
Ultramicroscopy 54 (1994) 261-267.

- 15 Dynamic observation of a microelectric field in an oxide superconducting material by electron interference microscopy  
K.Ogai, Y.Kimura and R.Shimizu  
Ultramicroscopy, 54 (1994) 345-350.
  
- 16 Active Image Processing as Applied to High Resolution Electron Microscopy [II] Real-time Phase-plateless Electron Phase Microscopy by Accelerating-voltage Modulation  
T.Ando, Y.Taniguchi, Y.Takai, Y.Kimura R.Shimizu and T.Ikuta  
J. Electron Microsc., 43 (1994) 10-15.
  
- 17 Coincidence Measurement of Characteristic X-ray Photon and Transmitted Electron for Coincidence Electron Microscopy  
M.Yasuno, Y.Kimura and R.Shimizu  
Proceedings of the 13th International Congress on Electron Microscopy, vol.1, (1994,july) 257-258.
  
- 18 Development of Coincidence Transmission Microscope  
Y.Kimura M.Yasuno and R.Shimizu  
J. Electron Microsc., (to be published)
  
- 19 Nanofabrication of Grating and Dot Patterns by Electron Holographic Lithography  
K.Ogai, Y.Kimura, R.Shimizu, J.Fujita and S.Matsui  
Applied Physics Letters, (to be published)