

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25249093

研究課題名(和文) 電場の可視化と2次電子検出による帯電現象の解明

研究課題名(英文) Study of charging phenomena by electric field visualization and secondary electron detection

研究代表者

進藤 大輔 (Shindo, Daisuke)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20154396

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子線照射に伴う帯電現象を解析すると共に、放出される2電子の挙動を解明することを目的としている。まず、電子線ホログラフィーの位相再生法により電場の解析を実施し、試料の帯電状態を定量的に評価した。一方、電子線ホログラフィーの振幅再生法を活用して、電子の移動に伴う電場の乱れを検出・追跡し、電子の蓄積と集団運動の様子を可視化できることを見出した。さらに、透過電子顕微鏡用に2次電子分析装置を開発・導入し、試料から放出される2次電子のエネルギースペクトルの取得を行い、絶縁体の帯電状態とこれに対応する2次電子のエネルギースペクトルの相関を解析することに成功している。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to analyze the charging phenomena under the electron irradiation and clarify the motion of secondary electrons emitted from a specimen. First, by utilizing the phase reconstruction process of electron holography, the charging state of the specimen was quantitatively evaluated. On the other hand, by carrying out the amplitude reconstruction process and detecting the electric field variations due to the motion of electrons, accumulation and collective motion of electrons could be visualized. Furthermore, by developing and introducing an analytical instrument of secondary electrons for a transmission electron microscope, the energy spectra of secondary electrons were obtained and the correlation between the change of the energy spectra of secondary electrons and the charging state of charged insulating specimens was successfully analyzed.

研究分野：材料科学、電子顕微鏡学

キーワード：電子線ホログラフィー 帯電 電子顕微鏡 二次電子 検出器 エポキシ樹脂 チタン酸バリウム 集団運動

1. 研究開始当初の背景

最近の透過電子顕微鏡 (TEM) の進展は著しく、照射系レンズに球面収差補正装置を搭載した最先端の走査型透過電子顕微鏡では、入射電子線を1オングストローム以下に収束でき、それらを走査することにより、原子カラム単位で元素の識別ができるまでに至っている。しかしながら、このような解析が可能な試料は導電性物質に限られ、誘電体や生体試料などでは、照射損傷に加え、2次電子放出に伴う帯電効果が著しく、試料のドリフトなどが生じて、高い分解能では観察できないのが現状である。これらの問題は、古くから指摘され、一部導電物質を付与 (固定化や蒸着など) するなど、回避法も提案されてきているが、帯電現象そのものの定量的な理解とそれに基づく帯電現象の解決法は手付かず状態のままであった。

代表者らの研究グループは、これまで電子線ホログラフィーによる先端材料の解析技法の確立を行いその応用展開を図ってきた。磁性体内外の複雑な磁束の分布を解析する (D. Shindo, Y. Murakami: J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 183002) とともに、導体試料の内部電位なども定量的に評価し、電場の解析 (D. Shindo, Y. Murakami: J. Electron Microsc. 60 (2011) S225-S237) も推進してきた。これらの解析を踏まえ、上述した帯電現象により詳細な観察の困難な物質に焦点を当て、帯電に伴う試料位置での電位に加え、試料周りでの電場の解析を系統立てて実施してきた。こうした実験の中で、代表者らは、オスミウムで固定し、カーボンを蒸着した生物試料 (神経組織周辺の微細線維) を観察中に、強く帯電しても試料のドリフトが生じない状況に遭遇した。これに対して電子線ホログラフィーによる電場のゆらぎの解析から、帯電した試料の周囲を一部の2次電子が周回する様子を可視化することに成功した。 (Shindo et al.: J.Phys. Soc.Jpn.78 (2009)104802)。今回実施したホログラフィーによる電子の軌道の観察は初めてであり、ここで得られているのは、定常的に周回している一部の2次電子の挙動である。

2. 研究の目的

本課題ではこの発見を踏まえて、電子線ホログラフィーの詳細な解析に加え、2次電子分析装置を導入して、帯電試料周りの全2次電子の量とそのエネルギー分布を同時解析し、帯電試料と電子の複雑な相互作用を定量的に解析し、試料から放出されている全2次電子の挙動 (放出される量やそのエネルギー分布) を明らかにし、電子線照射に伴う、帯電現象の詳細を明らかにすることを目的としている。試料の帯電状態を、その周囲の電場と放出された2次電子の双方の検出から解析した例はこれまでになく、帯電効果の抑制とその低減を実現する最適実験条件も明らか

かになるものと期待される

3. 研究の方法

帯電した試料とその周辺の電場を解析するため、代表者らがこれまで確立してきた電子線ホログラフィー技術を活用すると共に、新規に2次電子分析器システムを導入し、試料から発生している2次電子の量やエネルギー分布を解析する。具体的には、既存の300kVのホログラフィー用電子顕微鏡の対物レンズの上部を改造し、2次電子分析機器を導入し、2次電子の量とエネルギー分布を解析する。このような目的でのTEM用2次電子分析器は申請時には存在しなかったため、本課題を通して新たに設計し、改良と性能評価を繰り返すこととなった。

代表者らが考案した2次電子分析器システムにおいてTEM鏡筒内の試料周辺部を図1に、システムの概略を図2に示す。試料に電子線を照射することで発生した2次電子が、2次電子のエネルギー選別の機能を有するリターディング電圧を印加したメッシュによって取捨選択され、マルチチャンネルプレート (MCP) で増幅され、検出信号として出力される。検出された電子は、リターディング電圧がカットオフ電圧となることから、リターディング電圧に対応するエネルギー以上を有する電子が時間積分されたものとなり (積分スペクトル)、オシロスコープで表示される。またリターディング電圧を一定の

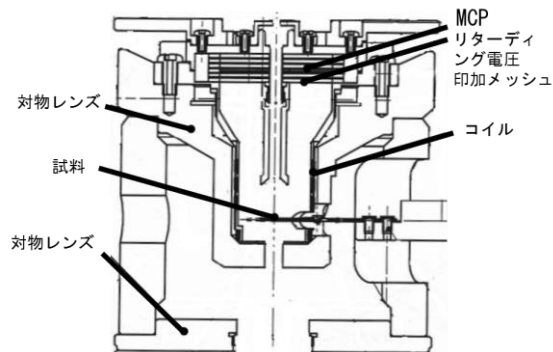


図1 2次電子分析器システム概略 試料周辺部

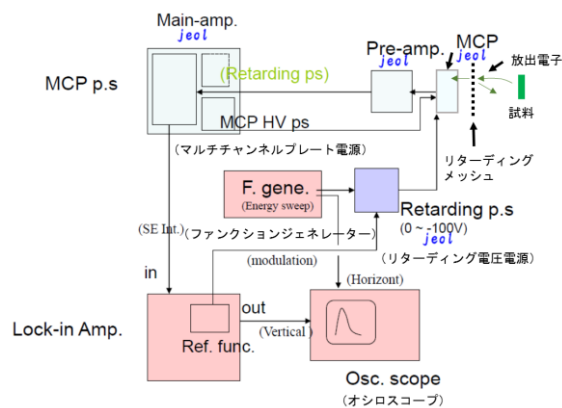


図2 2次電子分析器システム概略

範囲内で変動させ、検出信号の時間変化幅を出力することで電子のエネルギースペクトル（微分出力）も得ることができる。2次電子のエネルギースペクトルの測定対象としてC、Al、Cu、Moを選択した。測定されたスペクトル強度の大小関係とそのピーク位置を Seiler (H. Seiler: J.Appl.Phys. 54 (1983) R1-R18.)によって報告されている走査電子顕微鏡(SEM)を用いて取得された2次電子エネルギースペクトルのデータと比較し、本システムの測定精度の検証を行った。

また、装置開発と並行して、電子線照射下で帯電した絶縁体試料を電子線ホログラフィーで評価する作業を行った。特に、集束イオンビーム(FIB, Focused Ion Beam)などの微細加工技術を活用して試料形状を制御することで、試料形状が二次電子の集団運動に及ぼす影響も調べた。

4. 研究成果

まず、新規開発した2次電子分析器システムの評価について述べる。実際の測定では2次電子以外に反射電子も一定のバックグラウンドを有した信号として検出されるため、以下検出される信号を電子と表記する。図3にC、Al、Cu、Moから取得された電子のエネルギースペクトル(b)とそのときのリターディング電圧(a)を示す。リターディング電圧を-50 V から増加させていくと、リターディング電圧が-20 V 付近で各試料の電子スペクトルが検出されはじめたことがわかる。その後リターディング電圧の増加に伴い、各試料の電子スペクトルカウントは増加し、C、Al、Cuではリターディング電圧が約35 V でMoでは約20 V でカウントがそれぞれ最大となった。またカウントの最大値の大小関係は $C < Al < Cu < Mo$ であった。

Seiler によると電子スペクトルのカウントが最大となるエネルギー位置は、物質によらず数 eV の付近（リターディング電圧がマイナス数V付近に対応）とされている。各試料での電子スペクトルカウントはリターディング電圧が数十V付近で最大となっておりSeilerの報告と一致しないが、これは試料近辺の対物レンズなどから発生した電子が原因と考えられる。TEMではSEMに比べて、試料への入射電子エネルギーは数十倍から数百倍であり、試料周囲は対物レンズなどTEMの構成部品で囲まれている。そのため試料からの高エネルギー反射電子が対物レンズなどに衝突を繰り返し電子を発生させる。発生した電子はその発生個所が多岐にわたり、検出器に入射する角度も様々であると考えられる。電子がリターディングメッシュに入射する角度によって、電子に印加される実質的なリターディング電圧が変化することから、リターディング電圧が数十V印加された時点ではじめて、対物レンズなどから発生し、検出器に様々な角度で入射する電子の大部分が捕集でき、電子スペクトルカウントが最大

になったと考えられる。また電子スペクトルカウントの大小関係は、半経験則での計算によると $C < Al < Mo < Cu$ であるが、測定結果は $C < Al < Cu < Mo$ であり、CuとMoの大小関係が計算と異なっていた。これは試料からの反射電子の放出量がCuよりMoの方が大きいため、反射電子が対物レンズなどに衝突し発生した電子の量を考えると、検出される電子の量はMoの方が多くなるためであるからと考えられる。

本研究では、絶縁性物質のエポキシ樹脂における電子エネルギースペクトル測定も行い、導電性物質のスペクトルとの比較を行った。エポキシ樹脂の電子エネルギースペクトルのピーク位置は、導電性物質よりリターディング電圧が大きい領域に出現した。これは電子線照射でエポキシ樹脂が強い帯電状態となり、一度放出された電子が再びエポキシ樹脂に引き戻された効果が検出されたものと考えられる。

また試料の帯電による電子スペクトルの変化をより詳細に調査するため、試料にバイアス電圧を印加させ電子スペクトルを測定するとともに、電子線ホログラフィーによる試料の帯電状態の観察を行った。図4にAlへバイアス電圧を20 V印加させた場合の位相再生像(a)とバイアス電圧印加の有無による電子スペクトル(b)を示す。バイアス電圧の印加によって試料が帯電することで、試料から放出された電子が再び試料へ引き戻されたことによるカウントの減少が矢印領域で明瞭に検出されたことがわかった。

本システムにおいてはTEMの構成部品など試料以外からの電子も検出されていると考えられるが、各試料間での電子カウントの最大値とそのピーク位置を明瞭に区別できる精度を有していることがわかった。

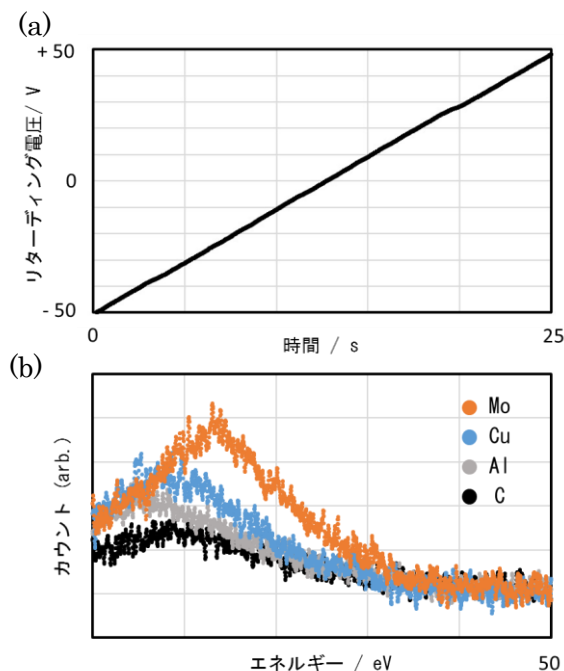


図3 (a)リターディング電圧と(b)測定された電子スペクトル

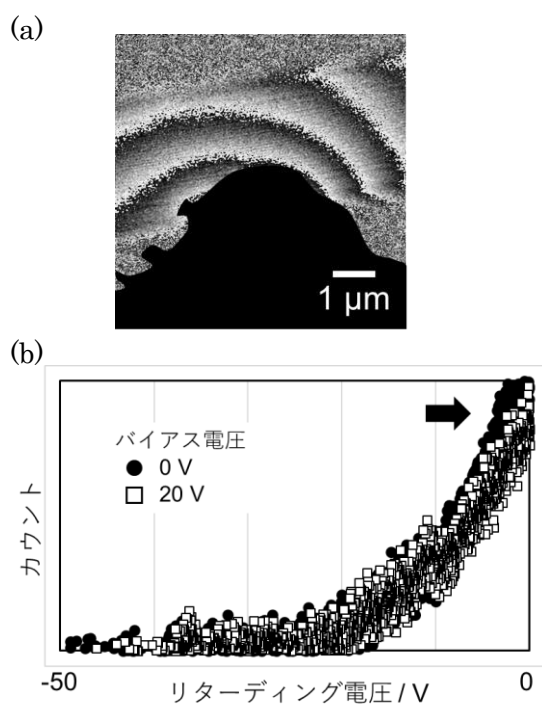


図4 (a)Alへバイアス電圧を20 V印加した際の位相再生像と(b)バイアス電圧印加の有無による電子のカウント

以下では、生体以外の絶縁体を用い、微細加工を施して試料形態を制御し、その帯電現象と2次電子挙動の観察を行った。電子線ホログラフィーによる絶縁体試料の帯電状況を調べた例として、微細加工されたエポキシ樹脂(EPO-TEK375[®])の観察結果について述べる。試料の加工工程は2段階から成り、まずバルク状のエポキシ樹脂からマイクロトームで切片を切り出し、FIBで目的の形状に調製した(図5)。ホログラムの撮影には加速電圧300 kVの透過型電子顕微鏡(JEM-3000F、HF-3300S)を用いた。撮影したホログラムを解析し試料周囲での電場および2次電子の挙動を観察した。

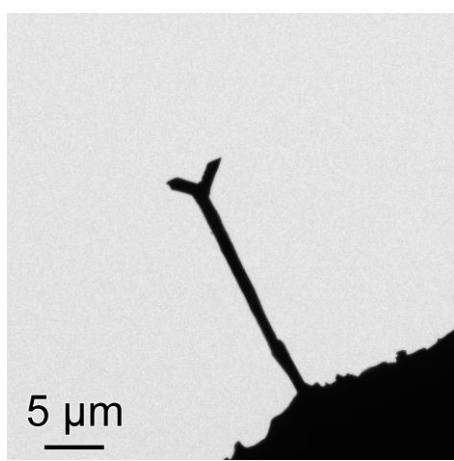


図5 FIB加工したエポキシ樹脂試料のTEM像

図6(a)はFIB加工したエポキシ樹脂試料先端部の振幅再生像で、コントラストの局所的な偏りを強調するために、コントラストを白と赤で二値化した図である。過去の研究より2次電子の挙動などに伴い電位が時間的に変動した領域では、振幅再生像中のコントラストが低くなることが分かっている。図6(a)では、黒矢印で示した領域で振幅再生像のコントラストが低くなっており、二値化した図においては他の領域に比べて、赤色が集中していることが分かる。よって、この領域では電位が時間的に変動しており、その要因として2次電子が蓄積し集団的に運動したことが挙げられる。図6(b)は位相再生像である。この実験時の条件では位相再生像の等高線は真空領域では等電位線にほぼ対応しており、その間隔が密なほど試料の電位が高いと考えられる。図6(a)において2次電子の蓄積が起こっていた領域で等高線が密になっていることから、2次電子が高電位領域に引き寄せられ蓄積したと考えられる。図6(b)の位相再生像から試料表面の電位分布を調べるために、積分法を用いた電磁場計算を行い、位相再生像のシミュレーションを行った。

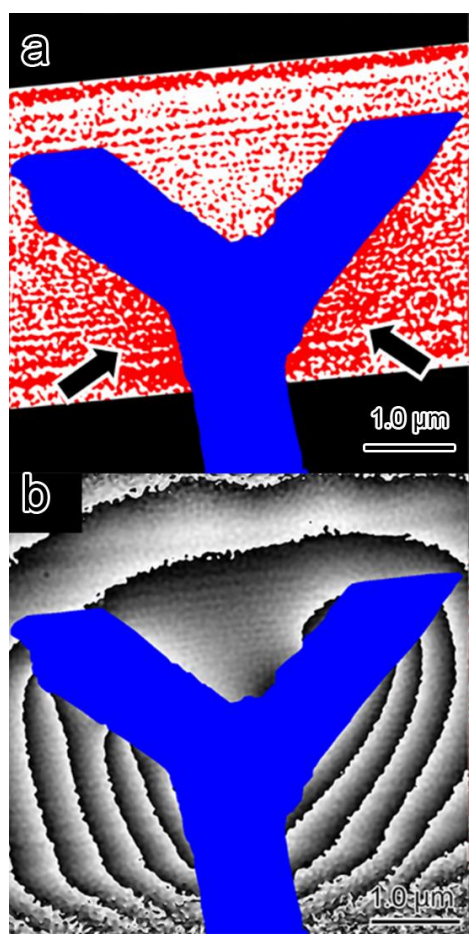


図6(a)Y字型に加工されたエポキシ樹脂試料周辺の二階調化した振幅再生像。(b)電位分布を示す位相再生像。画像の青色領域は試料形状を示す。

シミュレーションで得られた位相再生像 (図7(a))は実験結果(図6(a))と良い一致を示した。図7(b)にその時の試料表面の電位分布を示す。この計算により、試料表面の電位は不均一になっていることが分かった。これはFIB加工時のガリウム金属イオンの打ち込みなどにより、表面の電気伝導性が不均一になっていることが原因だと考えられる。これらの結果から試料表面の電位分布が定量的に評価され、2次電子が蓄積した領域近傍の電位は他の領域に比較して高いことが裏付けられた。

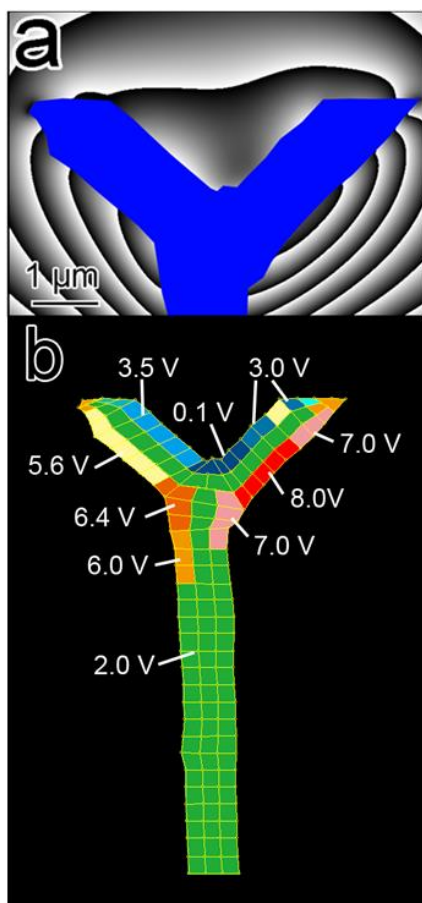


図7(a) 図7(b)のモデルを基にして、シミュレーションにより得られた位相再生像。(b) 試料の表面電位を2次元的に設定したモデル。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

①Toshiaki Tanigaki, Zentaro Akase, Shinji Aizawa, Hyun Soon Park, Yasukazu Murakami, Daisuke Shindo, Hiromitsu Kawase

Electrostatic-Potential Analysis of Charged Particles by Split-Illumination Electron Holography
Microscopy and Microanalysis, 査読有

21 (Supplement S3), 1969-1970 (2015. 8)
DOI:10.1017/S1431927615010624

②K. Shibata, J. Iwasaki, N. Kanazawa, S. Aizawa, T. Tanigaki, M. Shirai, T. Nakajima, M. Kubota, M. Kawasaki, H. S. Park, D. Shindo, N. Nagaosa, Y. Tokura
Large anisotropic deformation of skyrmions in strained crystal
Nature Nanotechnology, 査読有
10 (7), 589-593 (2015. 7)
DOI:10.1038/NNANO.2015.113

③Daisuke Shindo, Shinji Aizawa, Zentaro Akase, Toshiaki Tanigaki, Yasukazu Murakami, Hyun Soon Park
Electron holographic visualization of collective motion of electrons through electric field variation
Microscopy and microanalysis, 査読有
20 (4), 1015-1021 (2014. 8)
DOI:10.1017/S1431927614000786

[学会発表] (計 26 件)

①Daisuke Shindo
Disturbance-free, electron holographic observation of electrons' motion by electric field variations
CEMS International Symposium on Dynamics in Artificial Quantum Systems,
2016年1月14日、Japan, Tokyo, 東京大学

②築田直也, 真柄英之, 赤瀬善太郎, 進藤大輔
電子線ホログラフィーによる形状を制御した非導電性試料周囲の電場解析
日本金属学会第157回大会,
2015年9月17日、福岡、九州大学

③Daisuke Shindo
Electron Holography of Topological Magnets
2015 Workshop on "Topological Magnets",
2015年5月27日、Japan, Saitama 和光市、理科学研究所

④谷垣俊明, 赤瀬善太郎, 会沢真二, Park Hyun Soon, 村上恭和, 進藤大輔, 川瀬広光
分離照射電子線ホログラフィーによる帯電粒子の電位解析 (Electrostatic potential analysis of charged particles by split-illumination electron holography)
日本顕微鏡学会第71回学術講演会, 京都
2015年5月13日、京都国際会館

⑤Daisuke Shindo, Zentaro Akase, Hyun Soon Park
Collective Motion of Secondary Electrons Visualized by Electron Holography

Microscopy & microanalysis 2014,
U. S. A., Hartford, 2014年8月4日

〔図書〕(計 2 件)

①進藤大輔、丸善出版、「磁気便覧」、2016年、
463～465, 553～555, 558～561

②進藤大輔、情報機構、「in-situ 測定/その
場観察 実例集～各種計測技術の実践テク
ニックおよび材料デバイス別分析例」、2013
年、3～12, 78～88, 210～215

〔その他〕

ホームページ等

①TAGEN FOREFRONT 01

http://www.tagen.tohoku.ac.jp/general/publish/forefront/ebook_01/

②東北大学 多元物質科学研究所
先端計測開発センター 電子線干渉計測研
究分野

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/shindo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

進藤 大輔 (SHINDO DAISUKE)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20154396

(2) 研究分担者

村上 恭和 (MURAKAMI YASUKAZU)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：30281992

赤瀬 善太郎 (AKASE ZENTARO)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：90372317