

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7740731号
(P7740731)

(45)発行日 令和7年9月17日(2025.9.17)

(24)登録日 令和7年9月8日(2025.9.8)

(51)Int. Cl. F I
H 0 1 J 37/26 (2006.01) H 0 1 J 37/26
G 0 1 N 23/2206 (2018.01) G 0 1 N 23/2206
G 0 1 N 23/2254 (2018.01) G 0 1 N 23/2254
H 0 1 J 37/244 (2006.01) H 0 1 J 37/244

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21)出願番号	特願2023-505557(P2023-505557)	(73)特許権者	503360115
(86)(22)出願日	令和4年3月7日(2022.3.7)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/009826		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87)国際公開番号	W02022/191152	(74)代理人	100099759
(87)国際公開日	令和4年9月15日(2022.9.15)		弁理士 青木 篤
審査請求日	令和7年1月9日(2025.1.9)	(74)代理人	100123582
(31)優先権主張番号	特願2021-40579(P2021-40579)		弁理士 三橋 真二
(32)優先日	令和3年3月12日(2021.3.12)	(74)代理人	100141977
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 中島 勝
		(74)代理人	100117019
			弁理士 渡辺 陽一
		(74)代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		(74)代理人	100202740
			弁理士 増山 樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子顕微鏡、電子-光子相関測定装置、及び電子-光子相関測定方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

試料に電子を照射する電子銃と、
 前記試料に照射された前記電子を検出する電子検出器と、
 前記電子が前記試料に照射されたときに前記試料から放出される光子を検出する光子検出器と、

前記電子検出器が前記電子を検出した時間と、前記光子検出器が前記光子を検出した時間とに基づいて、検出された前記光子ごとに、前記電子が前記試料に照射された時間と前記光子が前記試料から放出された時間との時間差を演算し、前記時間差の分布を示す電子-光子時間相関を演算する演算器と、

を備える、電子顕微鏡。

【請求項2】

前記電子検出器は、前記試料を透過又は反射した前記電子を検出する、
 請求項1に記載の電子顕微鏡。

【請求項3】

前記演算器は、前記電子-光子時間相関に基づいて前記試料を判別する判別部を有する、

請求項1又は2に記載の電子顕微鏡。

【請求項4】

前記判別部は、前記試料の蛍光寿命又は発光遷移確率を前記電子-光子時間相関から演

算し、前記蛍光寿命又は前記発光遷移確率に基づいて前記試料を判別する、

請求項 3 に記載の電子顕微鏡。

【請求項 5】

前記判別部は、前記電子が検出されたときに前記時間差で前記光子が検出された頻度を示す曲線を前記電子 - 光子時間相関から演算し、前記曲線の原点におけるピーク値から前記試料の発光遷移確率を演算し、前記曲線において値が $1/e$ 倍に減少するまでに要する時間を、前記試料の蛍光寿命として演算する、

請求項 4 に記載の電子顕微鏡。

【請求項 6】

前記演算器は、一以上の既知の物質又は生体について予め測定された電子 - 光子時間相関の特徴を示すパラメータ値を記憶した記憶部を有し、

前記判別部は、演算された前記試料の前記電子 - 光子時間相関のパラメータ値と、既知の物質又は生体の電子 - 光子時間相関のパラメータ値との一致度を演算し、前記一致度が所定の閾値を超え、かつ最大となるパラメータ値を有する既知の物質又は生体を、前記試料の物質又は生体を示すものとして判別する、

請求項 3 から 5 のいずれか一項に記載の電子顕微鏡。

【請求項 7】

前記電子検出器は、

前記試料に照射された前記電子と反応して光子を放出する発光体と、

前記発光体から放出された光子を検出して前記演算器に検出信号を出力する光子検出部と、

を有する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の電子顕微鏡。

【請求項 8】

前記光子検出器は、前記電子検出器の前記光子検出部として兼用され、前記試料から放出される前記光子、及び前記発光体から放出される光子を検出して前記演算器に検出信号を出力する、

請求項 7 に記載の電子顕微鏡。

【請求項 9】

前記電子銃は、前記電子を空間的に走査しながら前記試料に照射し、

前記演算器は、前記電子 - 光子時間相関の空間的な変化に基づいて前記試料の像を生成する像生成部を有する、

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の電子顕微鏡。

【請求項 10】

電子顕微鏡の電子銃から試料に照射された電子を検出する電子検出器と、

前記電子が前記試料に照射されたときに前記試料から放出される光子を検出する光子検出器と、

前記電子検出器が前記電子を検出した時間と、前記光子検出器が前記光子を検出した時間とに基づいて、検出された前記光子ごとに、前記電子が前記試料に照射された時間と前記光子が前記試料から放出された時間との時間差を演算し、前記時間差の分布を示す電子 - 光子時間相関を演算する演算器と、

を備える、電子 - 光子相関測定装置。

【請求項 11】

試料に電子を照射し、

前記試料に照射された前記電子を検出し、

前記電子が前記試料に照射されたときに前記試料から放出される光子を検出し、

前記電子を検出した時間と、前記光子を検出した時間とに基づいて、検出された前記光子ごとに、前記電子が前記試料に照射された時間と前記光子が前記試料から放出された時間との時間差を演算し、前記時間差の分布を示す電子 - 光子時間相関を演算する、

ことを含む、電子 - 光子相関測定方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】**【0001】**

本発明は、電子顕微鏡、電子 - 光子相関測定装置、及び電子 - 光子相関測定方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

励起状態にある物質及び生体等の蛍光寿命を測定する蛍光寿命顕微鏡は、物質及び生体等を微視的に可視化することができるため、物質及び生体等の内部構造及び機能を解明するための重要なツールとなっている。しかし、蛍光寿命顕微鏡は、照射する光の回折限界に起因して、物質及び生体等の内部構造及び機能の解明において特に重要となる100nm未満の情報を得ることができない。

10

【0003】

一方で、パルス電子線を試料に照射し、出射光のスペクトル特性を測定して試料を判別する電子線励起発光 (Cathodoluminescence: CL) 分光において、電子顕微鏡を利用して空間分解能を向上させる試みがなされている。例えば、非特許文献1には、FE電子銃 (Field Emission Electron Gun) を用いて、パルス電子線を試料に照射する透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) が記載されている。また、非特許文献2には、FE電子銃を用いて、パルス電子線を試料に照射する走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) が記載されている。

【先行技術文献】

20

【非特許文献】**【0004】**

【非特許文献1】 Makoto Kuwahara, et al. "The Boersch effect in a picosecond pulsed electron beam emitted from a semiconductor photocathode", Appl. Phys. Lett. 109, 013108 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4955457>.

【非特許文献2】 S. Meuret, et al. "Complementary cathodoluminescence lifetime imaging configurations in a scanning electron microscope", Ultramicroscopy 197 (2019) 28-38; <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.11.006>.

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

30

【0005】

非特許文献1及び2に記載の電子顕微鏡ではパルス電子銃を使用しているため、試料に照射するパルス電子線が空間電荷効果とよばれる効果により空間的・エネルギー的に広がり、その結果として空間分解能を10nmよりも向上させることが非常に困難である。

【0006】

本発明は、高い空間分解能を有する電子顕微鏡を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明に係る実施形態の電子顕微鏡は、試料に電子を照射する電子銃と、試料に照射された電子を検出する電子検出器と、電子が試料に照射されたときに試料から放出される光子を検出する光子検出器と、電子検出器が電子を検出した時間と、光子検出器が光子を検出した時間とに基づいて、検出された光子ごとに、電子が試料に照射された時間と光子が試料から放出された時間との時間差を演算し、時間差の分布を示す電子 - 光子時間相関を演算する演算器と、を備える。

40

【0008】

上記の電子顕微鏡において、電子検出器は、試料を透過した又は反射した電子を検出することが好ましい。

【0009】

上記の電子顕微鏡において、演算器は、電子 - 光子時間相関に基づいて試料を判別する判別部を有することが好ましい。

50

【0010】

上記の電子顕微鏡において、判別部は、試料の蛍光寿命又は発光遷移確率を電子 - 光子時間相関から演算し、蛍光寿命又は発光遷移確率に基づいて試料を判別することが好ましい。

【0011】

上記の電子顕微鏡において、判別部は、電子が検出されたときに時間差で光子が検出された頻度を示す曲線を電子 - 光子時間相関から演算し、曲線の原点におけるピーク値から試料の発光遷移確率を演算し、曲線において値が $1/e$ 倍に減少するまでに要する時間を、試料の蛍光寿命として演算することが好ましい。

【0012】

上記の電子顕微鏡において、演算器は、一以上の既知の物質又は生体について予め測定された電子 - 光子時間相関の特徴を示すパラメータ値を記憶した記憶部を有し、判別部は、演算された試料の電子 - 光子時間相関のパラメータ値と、既知の物質又は生体の電子 - 光子時間相関のパラメータ値との一致度を演算し、一致度が所定の閾値を超え、かつ最大となるパラメータ値を有する既知の物質又は生体を、試料の物質又は生体を示すものとして判別することが好ましい。

【0013】

上記の電子顕微鏡において、電子検出器は、試料に照射された電子と反応して光子を放出する発光体と、発光体から放出された光子を検出して演算器に検出信号を出力する光子検出部と、を有することが好ましい。

【0014】

上記の電子顕微鏡において、光子検出器は、電子検出器の光子検出部として兼用され、試料から放出される光子、及び発光体から放出される光子を検出して演算器に検出信号を出力することが好ましい。

【0015】

上記の電子顕微鏡において、電子銃は、電子を空間的に走査しながら試料に照射し、演算器は、電子 - 光子時間相関の空間的な変化に基づいて試料の像を生成する像生成部を有することが好ましい。

【0016】

本発明に係る実施形態の電子 - 光子相関測定装置は、電子顕微鏡の電子銃から試料に照射された電子を検出する電子検出器と、電子が試料に照射されたときに試料から放出される光子を検出する光子検出器と、電子検出器が電子を検出した時間と、光子検出器が光子を検出した時間とに基づいて、検出された光子ごとに、電子が試料に照射された時間と光子が試料から放出された時間との時間差を演算し、時間差の分布を示す電子 - 光子時間相関を演算する演算器と、を備える。

【0017】

本発明に係る実施形態の電子 - 光子相関測定方法は、試料に電子を照射し、試料に照射された電子を検出し、電子が試料に照射されたときに試料から放出される光子を検出し、電子を検出した時間と、光子を検出した時間とに基づいて、検出された光子ごとに、電子が試料に照射された時間と光子が試料から放出された時間との時間差を演算し、時間差の分布を示す電子 - 光子時間相関を演算する、ことを含む。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、高い空間分解能を有する電子顕微鏡が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、第1実施形態の電子顕微鏡及び電子 - 光子相関測定装置の構成を概略的に示した図である。

【図2A】図2Aは、第1実施形態の電子顕微鏡により演算される電子 - 光子時間相関を概略的に示した図である。

10

20

30

40

50

【図 2 B】図 2 B は、第 1 実施形態の電子顕微鏡を用いた実際の測定により得られた電子 - 光子時間相関の一例を示した図である。

【図 3】図 3 は、第 1 実施形態の電子顕微鏡により演算される光子 - 光子時間相関を概略的に示した図である。

【図 4】図 4 は、第 1 実施形態の電子 - 光子相関測定方法を概略的に示したフローチャートである。

【図 5】図 5 は、第 2 実施形態の電子顕微鏡及び電子 - 光子相関測定装置の構成を概略的に示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

10

実施形態の電子顕微鏡は、電子が試料を透過した時間と光子が試料から放出された時間との時間差を、検出された一つ一つの光子ごとに演算し、その時間差の分布を示す電子 - 光子時間相関を演算する。この電子顕微鏡の検出系は、試料を透過した電子を検出したことをトリガとして上記時間差を測定するパッシブな検出部及び演算器で構成されるため、パルス電子線を用いる必要がなく、10 nm 未満の高い空間分解能を有する電子顕微鏡が実現可能である。

【0021】

また、この電子顕微鏡は、スペクトル特性を測定する電子線励起発光分光とは異なり、励起状態にある物質及び生体等の蛍光寿命等の情報を含む電子 - 光子時間相関に基づいて試料を判別するため、試料を微視的に可視化するだけでなく、試料の環境の温度等の情報を得ることもできる。

20

【0022】

また、この電子顕微鏡は、大規模で高価なパルス電子銃が不要であるため、簡素化及び低コスト化が可能であり、既存の電子顕微鏡本体にパッシブな検出系を追加するだけで高い空間分解能を有する発光寿命計測電子顕微鏡が実現される。よって、このパッシブな検出系は、既存の電子顕微鏡に追加するアタッチメントである電子 - 光子相関測定装置として提供されることもできる。

【0023】

以下、好適な実施形態について図面を用いて説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。また、各図において同一、又は相当する機能を有するものは、同一符号を付し、その説明を省略又は簡潔にすることもある。

30

【0024】

(第 1 実施形態)

図 1 は、第 1 実施形態の電子顕微鏡 1 及び電子 - 光子相関測定装置 7 の構成を概略的に示した図である。電子顕微鏡 1 は、電子銃 2、電子検出器 3、光子検出器 4、及び演算器 5 を備える。電子顕微鏡 1 は、電子銃 2 及びチャンバーを備える既存の電子顕微鏡本体 8 に、パッシブな検出系である電子 - 光子相関測定装置 7 を追加することによっても実現される。

【0025】

40

電子銃 2 から試料 6 に向けて照射される電子 20 の直進性をよくするため、図 1 に示されるように、電子銃 2 及び試料 6 は、電子顕微鏡本体 8 の真空化されたチャンバー内に配置される。電子検出器 3 は、試料 6 の電子銃 2 とは反対側に配置され、試料 6 を透過した電子 30 を検出可能なように配置される。光子検出器 4 は、試料 6 から放出される光子 40 をチャンバーの壁に設けられた光子検出窓 82 を介して検出可能なように配置される。演算器 5 は、少なくとも電子検出器 3 及び光子検出器 4 と有線又は無線により通信可能に接続される。

【0026】

電子銃 2 は、試料 6 に電子 20 を照射する。電子銃 2 は、空間電荷効果を抑制するために、多数の電子 20 を時間的に圧縮したパルス電子線ではなく、電子源からランダムな周

50

期で自然放出される連続電子線の電子20を、1つ1つ試料6に向けて照射する。このような連続電子線を照射する電子銃2として、FE電子銃、熱電子銃、ショットキー電子銃等のいずれを用いることもできるが、空間分解能に優れたFE電子銃を用いることが好ましい。

【0027】

電子銃2は、図1に示すように、電子集束レンズ21、電子走査用偏向器22、及び走査制御部23等をさらに有することができる。電子集束レンズ21はコイルを有し、コイルに流れる電流が生成する磁場が、電子20の量子力学的な波束をレンズ効果によって空間的に収束させる。また、電子走査用偏向器22もコイルを有し、コイルに流れる電流が走査制御部23によって制御され、コイルに流れる電流が生成する磁場が電子20に作用して、試料6に照射される電子20の位置座標を空間的に走査する。

10

【0028】

電子検出器3は、電子銃2から照射される電子20のうち、試料6を透過した電子30を検出する。電子検出器3は、試料6を透過した電子30を一つ一つ検出可能な時間分解能を有する。そのような高い時間分解能を有する電子検出器3は、例えば、図1に示すように、発光体31及び光子検出部32を用いて構成される。発光体31は、試料6を透過した電子30と反応して光子33を放出するシンチレータである。発光体31として、発光効率が高く、かつ、電子30と反応して短時間で光子33を放出する金属ハライドペロブスカイト等の発光半導体材料、又は遷移金属錯体の発光材料であるYSO:Ce (Cerium-doped Yttrium Silicate) 等が用いられる。また、光子検出部32は、発光体31から放出された光子33を、チャンバーの壁に設けられた光子検出窓81を介して検出して、電子30を検出したことを示す信号を演算器5に出力する。光子検出部32として、ごく少数の光子33を効率的に検出可能なアバランシェ・フォトダイオード (avalanche photodiode) 又は光電子増倍管 (Photomultiplier Tube) 等が用いられる。

20

【0029】

光子検出器4は、電子30が試料6を透過したときに試料6から放出される光子40を検出する。光子検出器4は、試料6から放出される光子40を一つ一つ検出可能な時間分解能を有する。そのような高い時間分解能を有する光子検出器4として、電子検出器3の光子検出部32と同様に、一つ一つの光子40を検出可能なアバランシェ・フォトダイオード又は光電子増倍管等が用いられる。光子検出器4は、複数のアバランシェ・フォトダイオード又は光電子増倍管等を有してもよい。光子検出器4は、試料6から放出される光子40の一つ一つを検出する度に、光子40を検出したことを示す信号を演算器5に出力する。光子検出器4は、所望の波長帯域の光子40だけを通過させる帯域フィルタ又は偏光子を前段に有してもよい。

30

【0030】

光子検出器4は、試料6から放出される複数の光子40を効率的に検出するために、図1に示すように、光子反射ミラー41を有することができる。光子反射ミラー41は、例えばパラボラ形状を有し、焦点位置に配置された試料6から放出される光子40のうち光子検出器4とは反対方向に出射した光子40を光子検出器4に向けて反射する。光子検出器4は、さらに、光子収束レンズ42を有してもよい。光子収束レンズ42は、試料6から出射した光子40を空間的に収束して光子検出器4へ導く。

40

【0031】

光子検出器4は、電子検出器3の光子検出部32として兼用されてもよい。この場合、電子顕微鏡本体8のチャンバーの光子検出窓81と光子検出窓82とは近くに設けられ、或いは共用され、発光体31が、試料6を搭載する基板として提供されてもよい。光子検出器4は、試料6から放出される光子40及び発光体31から放出される光子33を検出して演算器5に検出信号を出力する。光子検出器4は、試料6から放出される光子40と発光体31から放出される光子33とを分離して検出するために、光子40と光子33のうち的一方のみを通過させるフィルタと他方のみ通過させるフィルタとを有してもよい。この場合、光子検出器4は、試料6から放出される光子40を検出するための第1の検出

50

部と、発光体 3 1 から放出される光子 3 3 を検出するための第 2 の検出部とを有することができる。これにより、電子顕微鏡 1 が簡素化される。

【 0 0 3 2 】

演算器 5 は、不図示のプロセッサ、メモリ、通信 I / F 等を有する。演算器 5 としては、P C (Personal Computer) 等が用いられる。プロセッサは、判別部及び像生成部の一例であり、一以上の演算回路及びその周辺回路を有する。メモリは、記憶部の一例であり、H D D (Hard Disk Drive)、光記録媒体、R A M (Random Access Memory) 及び R O M (Read Only Memory) 等の半導体メモリ、又はこれらを組み合わせた記憶媒体を有する。通信 I / F (Interface) は、プロセッサを有線又は無線により電子検出器 3、光子検出器 4、及び電子銃 2 の走査制御部 2 3 と接続して、プロセッサが電子検出器 3、光子検出器 4、及び電子銃 2 の走査制御部 2 3 と通信することを可能とする。

10

【 0 0 3 3 】

演算器 5 は、電子検出器 3 が電子 3 0 を検出した時間と、光子検出器 4 が光子 4 0 を検出した時間とに基づいて、検出された一つ一つの光子 4 0 ごとに、電子 3 0 が試料 6 を透過した時間と光子 4 0 が試料 6 から放出された時間との時間差を演算する。そして、演算器 5 は、演算された時間差の分布を示す電子 - 光子時間相関を、以下に説明する手順により演算する。

【 0 0 3 4 】

図 2 A は、第 1 実施形態の電子顕微鏡 1 により演算される電子 - 光子時間相関を概略的に示した図である。

20

【 0 0 3 5 】

図 2 A の (a) は、第 1 の電子が試料 6 を透過したときに、演算器 5 が通信 I / F を介して電子検出器 3 から受信する電子検出信号の例と、光子検出器 4 から受信する光子検出信号の例を概略的に示している。同様に、図 2 A の (b) は、別の第 2 の電子が試料 6 を透過したときに、演算器 5 が通信 I / F を介して電子検出器 3 から受信する電子検出信号の例と、光子検出器 4 から受信する光子検出信号の例を概略的に示している。図 2 A の (a) 及び (b) の横軸は時間 t を示し、それぞれのパルス信号は、1 つの電子 3 0 又は 1 つの光子 4 0 が検出されたことを示している。

【 0 0 3 6 】

電子 3 0 が試料 6 を透過すると、図 2 A の (a) 及び (b) に示すように、演算器 5 は、まず、試料 6 を透過した電子 3 0 を検出したことを示す信号を電子検出器 3 から受信する。同時に、演算器 5 は、電子 3 0 が試料 6 を透過したことを起因として放出された光子群の光子 4 0 を検出したことを示すそれぞれの信号を、光子検出器 4 から受信する。その後、演算器 5 は、試料 6 の励起状態にある原子から自然放出された光子群の光子 4 0 を検出したことを示すそれぞれの信号を、電子 3 0 が試料 6 を透過してから時間が経過するほど低い頻度で、光子検出器 4 から受信する。

30

【 0 0 3 7 】

演算器 5 は、電子検出器 3 が電子 3 0 を検出した時間 t_0 から、光子検出器 4 が光子 4 0 を検出した時間 t までの時間差 $\Delta t = t - t_0$ を、検出された一つ一つの光子 4 0 ごとに演算する。演算器 5 は、所要の精度を満たす電子 - 光子時間相関を演算するために必要な数の光子 4 0 が検出されるまで、電子 3 0 (第 1 の電子、第 2 の電子、...) が試料 6 を透過する度に、検出された一つ一つの光子 4 0 ごとに時間差 Δt を演算する。ここで、電子銃 2 が第 1 の電子を照射してから次の第 2 の電子を照射するまでの時間間隔は、判別対象である試料 6 の予想される蛍光寿命の長さ等に応じて予め調整される。

40

【 0 0 3 8 】

演算器 5 は、電子検出器 3 が電子 3 0 を検出した時間と、光子検出器 4 が光子 4 0 を検出した時間とに基づいて、時間差 Δt をデジタル処理により演算することができるが、アナログ処理により演算することも可能である。その場合、演算器 5 は、例えば、時間波高変換器 (Time-to-Amplitude Converter) 等の時間分解能に優れたアナログ相関器を用いて、電子検出器 3 が電子 3 0 を検出したことをトリガとして、光子検出器 4 が光子 4 0 を検

50

出したときの時間を時間差 τ として演算する。

【0039】

電子検出器3が電子30を検出してから信号を出力するまでの応答時間と、光子検出器4が光子40を検出してから信号を出力するまでの応答時間との間には時間差が生じる。よって、このような応答時間差を相殺するための遅延線が、電子検出器3と演算器5の間又は光子検出器4と演算器5の間に挿入されてもよい。

【0040】

そして、演算器5は、電子30が試料6を透過した時間と光子40が試料6から放出された時間との時間差 τ から、図2Aの(c)に示す時間差 τ の分布を示す電子-光子時間相関の曲線 g を演算する。図2Aの(c)の横軸は、時間差 τ を示し、図2Aの(c)の縦軸は、電子30が検出されたときに時間差 τ で光子40が検出された頻度を示している。

10

【0041】

電子-光子時間相関の曲線 g は、典型的には、概ね指数関数の波形を有する。よって、電子-光子時間相関の曲線 g は、最小二乗法等により、例えば、曲線 g の特徴を示すパラメータ値 (τ_0 、 γ) を用いて、下式(1)で近似される。なお、図2Aの曲線 g では、下式(1)で無相関値 ($= 1$) を除いた値が示されている。

【数1】

$$g(\tau) = 1 + \gamma e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} \quad (1)$$

【0042】

このようにして演算された電子-光子時間相関は、試料6を構成する物質及びその構造に特有なものであるため、演算器5の判別部は、演算された試料6の電子-光子時間相関と、既知の電子-光子時間相関のサンプルとを比較して、試料6を判別することができる。そのために、演算器5の記憶部は、例えば、既知の一以上の物質及び生体等について予め測定された電子-光子時間相関の曲線 g の特徴を示すパラメータ値 (τ_0' 、 γ') を記憶しておく。そして、演算器5の判別部は、それぞれの既知の物質又は生体について、その電子-光子時間相関のパラメータ値と、演算された電子-光子時間相関のパラメータ値との一致度 d を、下式(2)で演算する。ここで、 k_1 、 k_2 は、各パラメータの重み係数であり、適宜設定される。

30

$$1/d = k_1 (\tau_0 - \tau_0')^2 + k_2 (\gamma - \gamma')^2 + 1 \quad (2)$$

【0043】

一致度 d は、例えば重み係数が k_1 、 k_2 がともに1である場合には、最小値が0で最大値が1となる。演算器5の判別部は、既知の物質及び生体等のうち、演算された試料6のパラメータ値との一致度 d が所定の閾値を超え、かつ最大となるパラメータ値を有するものを、試料6の物質及び生体等を示すものとして判別することができる。ここで、所定の閾値は、例えば、比較される試料6の物質及び生体等と既知の物質及び生体等とが同じものであると見なすことができる一致度 d の下限値として、予め実測等により決定される。

40

【0044】

演算器5は、曲線 g の特徴を示すパラメータ値として、例えば、電子-光子時間相関の曲線 g の原点 ($\tau = 0$) におけるピーク値から τ_0 を演算し、 τ_0 から試料6の発光遷移確率を演算することができる。また、演算器5は、別のパラメータ値として、電子-光子時間相関の曲線 g において値がベースライン1に対して $1/e$ 倍に減少するまでに要する時間 $\tau_{1/e}$ を、試料6の蛍光寿命 τ_0 として演算することができる。蛍光寿命 τ_0 は、試料6の温度等の環境の情報も含むため、予め測定された既知の温度における蛍光寿命 τ_0 の値からの偏差に基づいて、試料6の環境の温度等の情報を得ることもできる。また、 τ_0 からは発光遷移確率が算出でき、これは光を照射する蛍光寿命顕微鏡では測定できなかったパラメータ値であるため、これまで見えなかった物質及び生体の情報が顕在化される可能性が

ある。なお、曲線 g の特徴を示すパラメータ値として、蛍光寿命 τ_0 及び τ_1 以外の特性値が用いられてもよい。

【 0 0 4 5 】

図 2 B は、第 1 実施形態の電子顕微鏡を用いた実際の測定により得られた電子 - 光子時間相関の一例を示した図である。図 2 B に示す電子 - 光子時間相関は、試料 6 としてナノダイヤモンドを用い、ナノダイヤモンドを透過した電子 3 0 と反応して光子 3 3 を放出する発光体 3 1 として YSO:Ce を用いて測定した。この測定は、必要な精度の電子 - 光子時間相関の曲線 g が得られるまで、約 1 0 0 0 秒の間、室温において、約 2 . 5 p A の電流値の電子 2 0 を試料 6 に照射して行った。

【 0 0 4 6 】

図 2 B の横軸は、電子検出器 3 の光子検出部 3 2 が光子 3 3 を検出した基準時間 t_0 から、光子検出器 4 が光子 4 0 を検出した時間 t までの時間差 $\tau = t - t_0$ を示している。また、図 2 B の縦軸は、光子 3 3 が検出されたときに光子 4 0 が時間差 τ で検出された頻度の実測値を示しており、図 2 A に示した電子 - 光子時間相関の縦軸よりも無相関値 ($= 1$) だけ大きい値が示されている。

【 0 0 4 7 】

図 2 B に示す電子 - 光子時間相関の曲線 g は、時間差 τ がマイナスの領域においても曲線 g が測定されている点で、図 2 A に示した電子 - 光子時間相関の曲線 g と異なっている。これは、図 2 A の横軸の時間差 τ が、電子 3 0 を検出した時間を基準時間としていたのに対し、図 2 B の横軸の時間差 τ が、光子 3 3 を検出した時間を基準時間としているためである。電子 3 0 は、図 1 に示したように光子 3 3 を介して間接的に検出される。しかし、シンチレータとして用いる YSO:Ce 等の発光体 3 1 は、一般に蛍光寿命を有するため、電子検出器 3 の光子検出部 3 2 は、励起状態にある発光体 3 1 の原子から自然放出される光子を、光子検出器 4 が光子 4 0 を検出した後に検出することになる。その場合、光子 3 3 が検出された基準時間 t_0 から光子 4 0 が検出された時間 t までの時間差 $\tau = t - t_0$ はマイナスとなる。すなわち、時間差 τ がマイナスの領域における曲線 g は、試料 6 であるナノダイヤモンドの特性ではなく、発光体 3 1 である YSO:Ce の特性を示している。電子顕微鏡 1 を用いて測定した電子 - 光子時間相関では、このように、時間差 τ がプラスの領域とマイナスの領域とで非対称のデータが得られることが特徴である。

【 0 0 4 8 】

図 2 B は実測値を模式的に示したもので、正確にはフィッティングされていないが、図 2 B に示す電子 - 光子時間相関の曲線 g から、試料 6 であるナノダイヤモンドの特徴を示すパラメータ値として、蛍光寿命 $\tau_0 =$ 約 2 0 n s、 $\tau_1 =$ 約 0 . 6 が得られる。なお、図 2 B において蛍光寿命 τ_0 、 τ_1 を算出する際には、光子検出頻度として無相関値 ($= 1$) を引いた値が用いられる。

【 0 0 4 9 】

また、電子銃 2 の走査制御部 2 3 が、電子 2 0 を空間的に走査しながら試料 6 に照射することで、演算器 5 は、電子 - 光子時間相関の空間的な変化に基づいて試料 6 の像を生成することができる。そのために、演算器 5 は、例えば、電子 - 光子時間相関を演算するときに、電子銃 2 が電子 2 0 を照射した試料 6 上の位置座標を、走査制御部 2 3 から通信 I / F を介して受信し、受信した位置座標と、演算した電子 - 光子時間相関のデータとを対応させて記憶部に記憶しておく。そして、演算器 5 は、試料 6 の測定対象範囲の測定が完了すると、試料 6 上の位置座標において対応する電子 - 光子時間相関の特徴値を演算して試料 6 の測定対象範囲の像を生成することができる。このようにして得られた試料 6 の像からは、試料 6 の欠陥構造等の情報等が得られる。

【 0 0 5 0 】

さらに、電子顕微鏡 1 は、図 2 A に示した電子 - 光子時間相関に加えて、以下に説明する光子 - 光子時間相関を組み合わせて試料 6 を判別してもよい。

【 0 0 5 1 】

図 3 は、第 1 実施形態の電子顕微鏡 1 により演算される光子 - 光子時間相関を概略的に

10

20

30

40

50

示した図である。

【 0 0 5 2 】

図 3 の (a) 及び (b) は、演算器 5 が通信 I / F を介して光子検出器 4 から受信する光子検出信号の例を概略的に示している。図 3 の (a) 及び (b) の横軸は時間 t を示し、それぞれのパルス信号は、1 つの光子 4 0 が検出されたことを示している。

【 0 0 5 3 】

光子 - 光子時間相関は、少なくとも二つのアバランシェ・フォトダイオード又は光電子増倍管等の検出部を有する光子検出器 4 を用いて測定される。電子 3 0 が試料 6 を透過すると、図 3 の (a) 及び (b) に示すように、演算器 5 は、電子 3 0 が試料 6 を透過したことを起因として試料 6 から放出される光子群の光子 4 0 を検出したことを示す複数の信号を、光子検出器 4 から受信する。

10

【 0 0 5 4 】

演算器 5 は、光子検出器 4 の一つの検出部で検出された第 1 の光子と別の検出部で検出された第 2 の光子との組み合わせごとに、光子検出器 4 が第 1 の光子を検出した時間 t_i と第 2 の光子を検出した時間 t_j との時間差 $= t_i - t_j$ を演算する。演算器 5 は、所要の精度を満たす光子 - 光子時間相関を演算するために必要な数の光子 4 0 が検出されるまで、検出されたそれぞれの光子群 (第 1 の光子群、第 2 の光子群、...) の第 1 の光子と第 2 の光子のペアの組み合わせごとに時間差 を演算する。

【 0 0 5 5 】

そして、演算器 5 は、図 3 の (c) に示す時間差 の分布を示す光子 - 光子時間相関の曲線 $g^{(2)}$ を演算する。図 3 の (c) の横軸は、時間差 を示し、図 3 の (c) の縦軸は、時間 t に 1 つの光子が検出されたときに時間差 後に別の光子が検出された頻度を示している。光子 - 光子時間相関の曲線 $g^{(2)}$ は、一般には、下式 (3) に示す二次の自己相関関数で演算され、式中の $\langle \rangle$ は、入射光の強度 I の時間 t についての平均を表す。

20

【 数 2 】

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (3)$$

【 0 0 5 6 】

このようにして演算される光子 - 光子時間相関も、試料 6 を構成する物質及びその構造に特有なものである。特に試料 6 が、電子 3 0 が試料 6 を透過したときに光子 4 0 を同時に放出する物質である場合は、電子検出器 3 が電子 3 0 を検出したことをトリガとしなくても、光子 - 光子時間相関の曲線 $g^{(2)}$ のピークの位置が、電子 3 0 が試料 6 を透過した時間に対応する位置であることが分かる。よって、演算器 5 は、電子 - 光子時間相関曲線 $g^{(2)}$ から、電子 - 光子時間相関の曲線 g の場合と同様にして試料 6 の蛍光寿命又は発光遷移確率を演算することができる。電子 - 光子時間相関曲線 g と電子 - 光子時間相関の曲線から得られる蛍光寿命又は発光遷移確率を組み合わせることにより、演算器 5 の判別部は、試料 6 をより高精度に判別することができる。

30

【 0 0 5 7 】

図 1 に示したように、パッシブな検出系である電子 - 光子相関測定装置 7 は、既存の電子顕微鏡本体 8 に追加するアタッチメントとして提供されることもできる。電子 - 光子相関測定装置 7 は、電子検出器 3、光子検出器 4、及び演算器 5 を備える。電子検出器 3 及び光子検出器 4 は、不図示の筐体内に格納され、筐体に設けられた電源端子を介して外部から電力が供給されるように構成されてもよい。この場合、筐体は、試料 6 を透過した電子 3 0 を電子検出器 3 が検出でき、かつ、試料 6 から放出される光子 4 0 を光子検出器 4 が光子検出窓 8 2 を介して検出できるように、治具等によって既存の電子顕微鏡本体 8 に取り付けられる。さらに、電子検出器 3 の光子検出部 3 2 が光子検出器 4 として兼用されてもよい。この場合、既存の電子顕微鏡本体 8 のチャンバーの光子検出窓 8 1 と光子検出窓 8 2 とは近くに設けられる、或いは共用される。

40

【 0 0 5 8 】

既存の電子顕微鏡本体 8 は、透過電子顕微鏡と走査電子顕微鏡のいずれであってもよく

50

、大規模で高価なパルス電子銃も不要であるため、電子 - 光子相関測定装置 7 は、ほとんどの一般的な既存の電子顕微鏡本体 8 にアタッチメントとして組み込むことができる。よって、簡便かつ低コストに、空間分解能に優れた蛍光寿命顕微鏡が実現される。

【 0 0 5 9 】

図 4 は、第 1 実施形態の電子 - 光子相関測定方法を概略的に示したフローチャートである。

【 0 0 6 0 】

ステップ S 1 において、電子銃 2 は、試料 6 に電子 2 0 を照射する。

【 0 0 6 1 】

ステップ S 2 において、電子検出器 3 は、試料 6 に照射された電子 3 0 を検出する。

10

【 0 0 6 2 】

ステップ S 3 において、光子検出器 4 は、電子 3 0 が試料 6 に照射されたときに試料 6 から放出される光子 4 0 を検出する。

【 0 0 6 3 】

ステップ S 4 において、演算器 5 は、電子検出器 3 が電子 3 0 を検出した時間と光子検出器 4 が光子 4 0 を検出した時間とに基づいて、検出された一つ一つの光子 4 0 ごとに、電子 3 0 が試料 6 に照射された時間と光子 4 0 が試料 6 から放出された時間との時間差を演算する。

【 0 0 6 4 】

ステップ S 5 において、演算器 5 は、所要の精度を満たす電子 - 光子時間相関を演算するために必要な所定数の光子 4 0 が検出されたか否かを判別する。所定数の光子 4 0 が検出されていない場合 (ステップ S 5 で N o)、演算器 5 は、ステップ S 1 ~ S 5 を繰り返す。

20

【 0 0 6 5 】

所定数の光子 4 0 が検出された場合 (ステップ S 5 で Y e s)、ステップ S 6 において、演算器 5 は、時間差の分布を示す電子 - 光子時間相関を演算する。

【 0 0 6 6 】

(第 2 実施形態)

図 5 は、第 2 実施形態の電子顕微鏡 1 b 及び電子 - 光子相関測定装置 7 b の構成を概略的に示した図である。先の図 1 に示した電子顕微鏡 1 は、電子銃 2 から照射される電子 2 0 のうち、試料 6 を透過した電子 3 0 を検出する透過型電子顕微鏡であったが、図 5 に示す電子顕微鏡 1 b は、電子銃 2 から照射される電子 2 0 のうち、試料 6 に照射されて試料 6 により反射した電子 3 0 を検出する走査型電子顕微鏡である。電子顕微鏡 1 b は、電子銃 2 及びチャンバーを備える既存の走査型の電子顕微鏡本体 8 b に、パッシブな検出系である電子 - 光子相関測定装置 7 b を追加することによっても実現される。以下、図 1 に示した電子顕微鏡 1 と異なる点について説明する。

30

【 0 0 6 7 】

電子検出器 3 は、電子銃 2 から照射される電子 2 0 のうち、試料 6 に照射されて試料 6 により反射した電子 3 0、又は試料 6 から放出される 2 次電子を検出する。そのために、電子検出器 3 は、試料 6 の電子銃 2 と同じ側に配置され、試料 6 に照射されて試料 6 により反射した電子 3 0、又は試料 6 から放出される 2 次電子を検出可能なように配置される。演算器 5 は、検出された一つ一つの光子 4 0 ごとに、電子 3 0 が試料 6 を反射した時間又は 2 次電子が試料 6 から放出された時間と光子 4 0 が試料 6 から放出された時間との時間差を演算する。このような、図 5 に示す走査型電子顕微鏡の構成によっても、10 nm 未満の高い空間分解能を有する電子顕微鏡、電子 - 光子相関測定装置、及び電子 - 光子相関測定方法が実現される。

40

【 0 0 6 8 】

以上のように、実施形態の電子顕微鏡は、試料に電子を照射する電子銃と、試料に照射された電子を検出する電子検出器と、電子が試料に照射されたときに試料から放出される光子を検出する光子検出器と、電子検出器が電子を検出した時間と、光子検出器が光子を

50

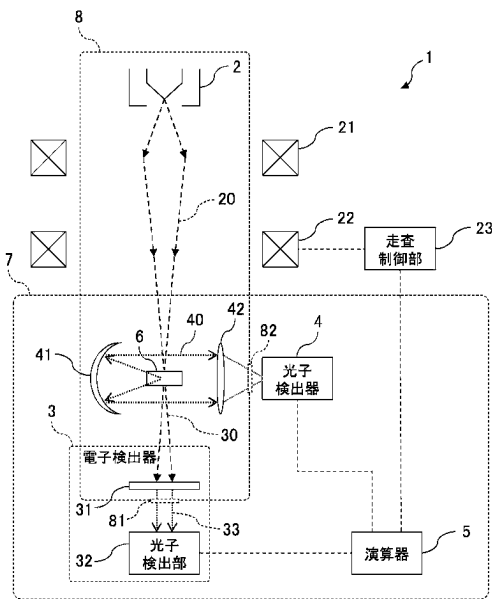
検出した時間とに基づいて、検出された光子ごとに、電子が試料に照射された時間と光子が試料から放出された時間との時間差を演算し、時間差の分布を示す電子 - 光子時間相関を演算する演算器と、を備える。これにより、10 nm未満の高い空間分解能を有する及び電子 - 光子相関測定方法が提供される。これにより、高い空間分解能を有する電子顕微鏡、電子 - 光子相関測定装置、電子 - 光子相関測定方法が提供される。

【0069】

上述の実施形態は、いずれも本発明を実施するにあたっての具体化の例を示したものに過ぎず、これらによって本発明の技術的範囲が限定的に解釈されてはならないものである。すなわち、本発明はその技術思想、又はその主要な特徴から逸脱することなく、様々な形で実施することができる。

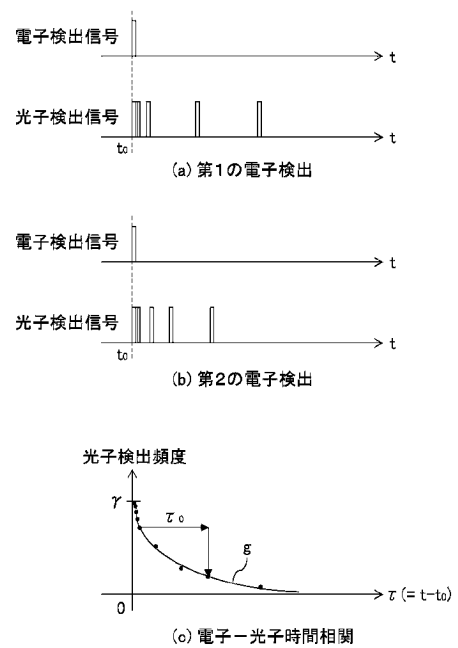
【図1】

図1



【図2A】

図2A



フロントページの続き

- (72)発明者 三宮 工
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 柳本 宗達
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 秋葉 圭一郎
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 斉藤 光
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内

審査官 小林 幹

- (56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 9 2 6 1 7 (J P , A)
米国特許第 4 4 6 9 9 4 2 (U S , A)
柳本宗達, 外3名, カソードルミネセンスにおけるフォトンパンチング, 第67回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 2020年, p.03-410
S. Meuret et al., Complementary cathodoluminescence lifetime imaging configurations in a scanning electron microscope, Ultramicroscopy, 2019年, Vol. 197, p.28-38

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 J 3 7 / 0 0 - 3 7 / 3 6
G 0 1 N 2 3 / 2 2 0 6
G 0 1 N 2 3 / 2 2 5 4